

***Photoelektronenspektroskopie an
reagierten Metallclustern –
Dynamik der Ligandendesorption,
elektronische Struktur und Geometrie***

Gunnar Lüttgens

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3940
ISSN 0944-2952
Institut für Festkörperforschung Jül-3940
D 38 (Diss., Köln, Univ., 2002)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Metalldimere untersucht, an die Adsorbatmoleküle angelagert wurden. Im Zentrum des Interesses standen dabei die Dynamik der Ligandendesorption sowie die elektronische und geometrische Struktur der Metall-Adsorbat-Cluster.

Mittels Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektroskopie konnte die Photodissoziation von Au_2CO^- , $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ und Pt_2N_2^- zeitaufgelöst verfolgt werden. Zudem waren die Relaxation des angeregten Elektronensystems und die Thermalisierung der Anregungsenergie beobachtbar. Au_2CO^- und $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ verlieren nach der Absorption eines 1.5 eV- Anregungsphotons ein CO-Molekül. Die Adsorbatmoleküle desorbieren in einem statistischen Prozeß aufgrund von Fluktuationen des aufgeheizten Phononensystems. Die charakteristischen Zeiten für die Desorption liegen bei (470 ± 50) fs (Au_2CO^-) bzw. (3 ± 2) ps ($\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$). Aus der gemessenen Desorptionsrate läßt sich die Energieschwelle für die CO-Desorption abschätzen. Pt_2N_2^- fragmentiert mit einer Zeitkonstante von ungefähr 100 Picosekunden unerwartet langsam. Die Relaxation des angeregten Elektronensystems von Au_2CO^- und $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ verläuft sehr schnell. Es wurden elektronische Relaxationszeiten < 70 fs gefunden.

Die elektronische und geometrische Struktur von Platin-, Palladium- und Bleidimeren mit angelagerten Benzenmolekülen wurde mit konventioneller Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die Photoelektronenspektren zeigen eine starke Wechselwirkung der Grenzorbitale des Benzen mit den Metallorbitalen des Clusterkerns. In den Spektren von Pt_2Bz^- und Pd_2Bz^- wurde eine Schwingungsprogression auf dem Grundzustandspeak aufgelöst. Es wurde auf eine Bindung des Benzens an ein Metallatom senkrecht zur Dimerachse in C_{6v} -ähnlicher Symmetrie geschlossen. Durch eine Franck-Condon-Analyse wurden die spektroskopischen Konstanten von Pt_2Bz^- , Pd_2Bz^- und der entsprechenden Anionen bestimmt. Im Unterschied zu diesen reagierten Übergangsmetallsystemen wurde für das reagierte Hauptgruppendifimer Pb_2Bz^- auf eine Geometrie geschlossen, in der das Pb_2 in C_{2v} -Symmetrie über der Benzenebene liegt.

Abstract

Metal-adsorbate-clusters have been studied using femtosecond-time-resolved and conventional photoelectron spectroscopy. Information concerning the dissociation dynamics as well as the electronic and geometric structures of these systems could be deduced.

The photodesorption of CO from Au_2CO^- and $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ after excitation with an 1.5 eV-photon could be studied with pump-probe photoelectron spectroscopy. The desorption occurs in a statistical manner via statistical fluctuations of the hot phonon system. The time constants of desorption are (470 ± 50) fs (Au_2CO^-) and (3 ± 2) ps ($\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$). From the measured time constant one can deduce the energy barrier for CO-desorption. The photodissociation process of Pt_2N_2^- occurs rather slowly on a time scale of $\tau = (100 \pm 25)$ ps. The relaxation of the electronic system after excitation and the thermalisation of the excitation energy could be studied as well. The electronic relaxation in Au_2CO^- and $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ occurs very fast on an time scale < 70 fs.

Using conventional photoelectron spectroscopy the electronic and geometric structures of platinum-, palladium and lead-dimers with benzene-molecule adsorbed on them were studied. A strong interaction of the benzene-frontier-orbitals with the metal-orbitals of the dimer can be deduced from the spectra. In the spectra of Pt_2Bz^- and Pd_2Bz^- a vibrational progression could be resolved. It could be concluded that the benzene-molecules adsorb in an C_{6v} -like symmetry perpendicular to the axis of the dimer. Fitting a Franck-Condon-Profile to the vibrational progression the spectroscopic constants of Pt_2Bz , Pd_2Bz and the anions could be deduced. Contrary to this situation benzene was found to adsorb parallel to the main group metal dimer Pb_2^- forming a Pb_2Bz^- -cluster with C_{2v} symmetry.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Adsorbate an Clustern und auf Oberflächen	7
2.1 Sättigung.....	7
2.2 Elektronische Struktur.....	8
2.3 Desorption.....	10
2.4 Statistische Desorptionsmodelle	14
3. Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie	23
3.1 Photoelektronenspektroskopie im Einteilchenmodell	23
3.2 Photoelektronenspektroskopie als Übergang zwischen Zuständen	25
3.3 Zwei-Photonen-Anregungs-Abfrage-Spektroskopie.....	28
4. Der experimentelle Aufbau	29
4.1 Die Clusterquelle.....	29
4.2 Das Massenspektrometer	32
4.3 Das Elektronenspektrometer	32
5. Das Femtosekunden-Lasersystem.....	35
5.1 Das Prinzip der Erzeugung von fs-Laserimpulsen.....	35
5.2 Die Verstärkung von fs-Laserimpulsen	38
5.3 Anregungs- und Abfrageimpuls.....	38
5.4 Messung der Impulsform.....	39
5.5 Bestimmung des Zeitnullpunktes	40
6. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Metall-Cluster-Adsorbaten	43
6.1 Massenspektren	44
6.2 Zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren: Die Meß- und Auswerteprozedur	47
6.3 Zeitaufgelöste Messungen an Au_2CO^-	51
6.4 Zeitaufgelöste Messungen an $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$	74

6.5 Zeitaufgelöste Messungen an $Pt_2N_2^-$	81
6.6 Vergleich der Desorptions- und Relaxationsdynamik von Au_2CO^- , $Pt_2(CO)_5^-$ und $Pt_2N_2^-$	87
7. Metall-Benzen-Cluster	91
7.1 Massenspektren	91
7.2 $Pt_2(C_6H_6)^-$	93
7.3 $Pd_2(C_6H_6)^-$	103
7.4 $Pb_2(C_6H_6)^-$	107
8. Zusammenfassung und Ausblick	112

1. Einleitung

Cluster-Adsorbat-Systeme sind wichtige Modellsysteme für katalytisch wirksame Metalloberflächen. Wesentliche Aspekte chemischer Reaktionen lassen sich an diesen Systemen gezielt untersuchen. Dazu zählen beispielsweise das Sättigungsverhalten, die geometrische und elektronische Struktur von Adsorptionsstellen, der Ladungsübertrag zwischen Cluster und Adsorbat oder die Prozesse, die zur Desorption von Liganden beitragen. Monomere, an die Adsorbatmoleküle adsorbiert werden, vermitteln Einsichten in die Bindungsverhältnisse zwischen Metall und Adsorbat. [BRA 1, ALB 1]. Die Untersuchung von Cluster-Adsorbat-Systemen mit mehratomigen Metallkernen beleuchten den Einfluß des Adsorbates auf die intermetallischen Bindungen.

Die Variation der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Clustern als Funktion ihrer Größe eröffnet einen neuen Freiheitsgrad bei der Suche nach maßgeschneiderten Materialien. Katalysatoren auf Clusterbasis, die bestimmte Reaktionen sehr effizient unterstützen, andere aber unterdrücken, sind denkbar. So wird zum Beispiel die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid durch kleine Platincluster in der Gasphase (Pt_3^+ bis Pt_6^+) sehr effektiv unterstützt [SHI 1]. Für deponierte Cluster wurde eine ausgeprägte Größenabhängigkeit der katalytischen Aktivität nachgewiesen [HEI 1, SAN 1]. Deponiertes Pt_{15} oxidiert CO fünfmal effektiver als Pt_8 .

Die aktuelle Entwicklung von hochintensiven Femtosekundenlasersystemen bietet die Möglichkeit, dynamische Prozesse wie die Relaxation „heißer“ Elektronen und Kernbewegungen, z.B. Wellenpaketbewegungen und Photodissoziationen, in Echtzeit zu verfolgen. Hiermit können Desorptionsmechanismen sowie die Zeitskalen, auf denen diese Prozesse ablaufen, bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals die Photodesorption von Adsorbatmolekülen an massenselektierten Clustern im Molekularstrahl mit zeitaufgelöster Femtosekunden-Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektroskopie studiert werden. Die Messungen wurden an Platin- und Golddimeren mit adsorbierten CO- und N_2 -Molekülen durchgeführt und zeigen, daß diese über einen statistischen Prozeß zerfallen. Aus den Messungen konnten die Zeitkonstanten für die photoinduzierte

Desorption bestimmt werden. Darüber hinaus wurden erstmals ultraschnelle Relaxationen im Elektronensystem von Übergangsmetall-Cluster-Adsorbat-Systemen beobachtet. Hieraus wurden die Zeitkonstanten der Elektron-Elektron-Relaxation und der Elektron-Phonon-Kopplung in Cluster-Adsorbat-Systemen gewonnen.

Die Energieschwellen für die Desorption von Adsorbatmolekülen an Clustern konnten jüngst in Kollisionsexperimenten mit Edelgasatomen bestimmt werden [GRU 1, SPA 1]. Mit dieser Technik wurde beispielsweise die Desorption von CO von Platin- und Palladiumclustern untersucht. Von derselben Arbeitsgruppe um K. Ervin wurde die Photodissoziation von Platin-Carbonyl-Clustern zeitaufgelöst untersucht, wobei die Dissoziationsprodukte massenspektroskopisch nachgewiesen wurden [SHI 2]. Anregungs-Abfrage-Experimente – die meisten davon in Verbindung mit einem massenspektroskopischen Nachweis der Dissoziationsprodukte – wurden bisher nur an chemisch isolierbaren Metallcarbonylen wie $M(CO)_5$ ($M = Fe, Cr, W, Mo$) und $Mn_2(CO)_{10}$ durchgeführt [BAN 1, BAN 2, GUT 1, IHE 1, KIM 1, LIA 1, OWR 1, WAL 1, ZHA 1].

Im Unterschied zur zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie liefern konventionelle Photoelektronenspektren unter Verwendung von Nanosekunden-Laserimpulsen ein Abbild der elektronischen Zustände des Clusters. Die Photoelektronenspektren von negativ geladenen Clustern (Photodetachment-Spectroscopy) geben beispielsweise Auskunft über die Energielücke zwischen dem obersten besetzten und ersten unbesetzten Zustand („Bandlücke“) sowie über Elektronenaffinitäten und Korrelationsenergien. Ein Vergleich mit den entsprechenden chemisch reagierten Clustern läßt detaillierte Rückschlüsse auf die wechselwirkenden Orbitale und Änderungen in der Valenzelektronenstruktur aufgrund der chemischen Wechselwirkung zu. Zusätzlich erlauben Schwingungsprogressionen in hochaufgelösten Photoelektronenspektren die Bestimmung von spektroskopischen Konstanten, z.B. Schwingungsfrequenzen, Anharmonizitätskonstanten und Bindungslängenänderungen. Durch einen Vergleich dieser Konstanten mit *ab initio*-Rechnungen kann die Geometrie der Cluster bestimmt werden.

Die Mehrzahl der in den letzten zwei Jahrzehnten durchgeführten Arbeiten an chemisch reagierten Clustern beschränkte sich auf die Anwendung massenspektroskopischer Techniken [BER 1, COX 1, HIN 1, HIN 2, JUD 1, KAL 1, PAR 3, REN 1, TRE 1, WEI 3, ZAK 1]. Dabei stand die Untersuchung des Sättigungsverhaltens und der Reaktionsraten im Mittelpunkt des Interesses. Es stellte sich heraus, daß die Sättigung bei Adsorption kleiner Moleküle oftmals mit einem

elektronischen Schalenabschluß erklärt werden kann („18-Elektronen-Regel“, siehe Kapitel 2). Eine Behinderung der weiteren Adsorption durch sterische Behinderung spielt bei größeren Adsorbatmolekülen, zum Beispiel Benzen, eine Rolle [KUR 1]. Aus dem Sättigungsverhalten kann indirekt auf die Struktur der unreaktierten Cluster geschlossen werden [PAR 1, PAR 3, WEI 3]. Die Massenspektroskopie liefert allerdings oftmals nur Anhaltspunkte für die geometrische und elektronische Struktur von Cluster-Adsorbat-Systemen. Photoelektronenspektroskopische Studien an Clusteradsorbaten wurden bisher in weit geringerer Anzahl durchgeführt [GAN 4 und Referenzen darin, JUD 1]. Die Rolle, die ein elektronischer Schalenabschluß bei der Sättigung spielt, wurde durch solche Untersuchungen bestätigt [GAN 4].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Nanosekunden-Photoelektronenspektroskopie auf Blei-, Platin- und Palladiumdimere angewandt, an die Benzenmoleküle¹ angelagert wurden. Trotz der potentiellen technologischen Bedeutung ist über die elektronische Struktur solcher organometallischer Cluster nur wenig bekannt. Reaktionen mit aromatischen Molekülen, z.B. Benzen, sind wegen der hohen π -Elektronendichte über und unter der Molekülebene besonders interessant. Im Fokus der hier vorgestellten Studien stehen die geometrische Anordnung der Atome in den Cluster-Adsorbaten einerseits und die Hybridisierungen der Grenzorbitale des Benzens mit den Metallorbitalen andererseits. Von Benzen-Scandium, Benzen-Titan und Benzen-Vanadium-Clustern ist bekannt, daß sie alternierende „Mehrfachsandwich“-Strukturen bilden [JUD 1, KUR 1, YAS 1]. Komplexe aus Eisen-, Kobalt- und Nickelatomen mit Benzen bevorzugen dagegen kompaktere Strukturen. Da die Benzenorbitale energetisch deutlich tiefer liegen als die Metallorbitale, können den Photoelektronenspektren in erster Linie Informationen über den Einfluß der Adsorption auf die Bindungsverhältnisse im metallischen Clusterkern entnommen werden. Durch Vergleich von Hauptgruppenmetallclustern mit Übergangsmetallclustern läßt sich der Einfluß der d-Orbitale studieren.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel 2 werden einige Modellvorstellungen zur Adsorption von Molekülen an Clustern und auf Oberflächen dargestellt. Kapitel 3 faßt die Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie an Clusteranionen (PES(A)) zusammen. In Kapitel 4 wird der experimentelle Aufbau beschrieben. Kapitel 5 gibt eine kurze Einführung in die Herstellung und Handhabung von Femtosekundenlaserimpulsen. In Kapitel 6 werden die Messungen der Desorptions- und Elektronendynamik von

¹ In dieser Arbeit wird die neuere Bezeichnung „Benzen“ (abgekürzt mit „Bz“) anstelle von „Benzol“ verwendet.

Metallclimeren mit chemisorbierten CO- und N₂-Molekülen mit Femtosekunden-Zeitauföösung beschrieben und diskutiert. Kapitel 7 ist Messungen an Metallclimeren mit adsorbierten Benzenmolekülen gewidmet. Kapitel 8 faßt die wesentlichen Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick.

2. Adsorbate an Clustern und auf Oberflächen

Verschiedene Konzepte und Modellvorstellungen wurden entwickelt, um die Vielzahl experimenteller Beobachtungen an Systemen, die Moleküle adsorbiert haben (Oberflächen, Cluster), zu verstehen. Jedes dieser Modelle bezieht sich auf einen bestimmten Aspekt der Adsorption wie etwa die Sättigung, die elektronische Struktur oder die Dynamik der Desorption.

2.1 Sättigung

Zur Erklärung der maximalen Bedeckung einer Oberfläche bzw. der maximalen Anzahl von Adsorbatmolekülen, die ein Cluster anlagern kann, wurden unter anderen folgende Vorschläge gemacht:

1. In einem ganz einfachen Bild wird davon ausgegangen, daß den Adsorbatmolekülen eine bestimmte Anzahl von Adsorptionsplätzen zur Verfügung steht. Das Modell läßt auch verschiedene Adsorptionsplätze mit unterschiedlicher Bindungsenergie zu, die sukzessive besetzt werden. Sind alle Adsorptionsplätze besetzt, so kann kein weiteres Molekül angelagert werden. Dieses Modell wurde zur Erklärung des Sättigungsverhaltens der N_2 -Adsorption an Nickelclustern herangezogen [PAR 1]. Es ist aber für die meisten Fälle zu stark vereinfacht.
2. Beschränkung der Adsorption durch sterische Effekte: In diesem Bild wird die Sättigung auf die gegenseitige Behinderung der Adsorbatmoleküle zurückgeführt, die ab einer bestimmten Bedeckung eine weitere Anlagerung verhindert. Dieser Effekt ist für die Adsorption auf Oberflächen sehr wichtig [GAN 4].
3. Sättigung durch elektronische Effekte: Die gesättigten Spezies besitzen eine abgeschlossene Elektronenschale. Eine weitere Adsorption ist energetisch ungünstig. Es wurden Elektronenabzählregeln angegeben, um die Schalenabschlüsse bei der Adsorption und damit die Sättigung vorherzusagen

[PAC 1, LAU 1, LAU 2, HIN 1]. Diese Regeln beruhen für Cluster auf dem Ansatz, die Valenzorbitale (z.B. 18 pro Platinatom) mit Valenzelektronen des Clusterkerns (10 pro Pt-Atom) und Elektronen aus den Adsorbatmolekülen (z.B. 2 pro CO-Molekül) zu füllen. Antibindende Orbitale stehen den Elektronen dabei nicht zur Verfügung. Ihre Anzahl wird auch durch die Geometrie des Clusterkerns bestimmt. Die Sättigung hängt also außer von der Anzahl der Valenzelektronen des Clusterkerns und dem Adsorbat auch von der Geometrie des Clusterkerns ab. Die Elektronenabzählregeln wurden verwendet, um die Sättigung vieler Systeme zu rationalisieren und Geometrievorschläge für Cluster abzuleiten [HIN 1]. Für genauere und verlässlichere Aussagen ist allerdings die elektronische Struktur der Cluster-Adsorbat-Systeme detaillierter zu berücksichtigen, als es das recht einfache Modell, das den Elektronenabzählregeln zugrunde liegt, vermag. So zeigen die großen Unterschiede der isoelektronischen Systeme $\text{Ni}_n(\text{CO})_m^-$, $\text{Nd}_n(\text{CO})_m^-$ und $\text{Pt}_n(\text{CO})_m^-$ die Gefahr auf, die von einer leichtfertigen Verwendung dieses einfachen Modells ausgeht [GAN 4]. Unterschiedliche Sättigungsgrenzen können durch elektronische Effekte verursacht werden und müssen nicht unbedingt auf unterschiedliche Geometrien der Clusterkerne zurückzuführen sein.

2.2 Elektronische Struktur

Ein Modell für die elektronischen Wechselwirkungen zwischen CO und einer Metalloberfläche wurde von Blyholder formuliert [HOF 1, BLY 1, PAC 1, RÖS 1]. Es wird auch oft auf Cluster angewandt. Dieses Modell beschreibt die chemische Bindung über die Hybridisierung von Metall- und CO-Orbitalen (Abb. 2.1):

Die besetzten 5σ -Orbitale des CO wechselwirken mit den σ -Valenzorbitalen des Metalls. Diese leiten sich hauptsächlich von den Metall s/p- und d_{z^2} -Orbitalen ab¹. Die Hybridisierung führt zu bindenden Orbitalen, die hauptsächlich 5σ -Charakter besitzen, und antibindenden Orbitalen mit vorwiegend metallischem s-ähnlichem Charakter. Das CO 5σ -Orbital wird in Richtung des Metalls delokalisiert. Es findet ein Ladungstransfer („charge donation“) in das Metall statt.

Die unbesetzten CO 2π -Orbitale wechselwirken mit den d_{π} -Orbitalen des Metalls. Es bilden sich destabilisierte Orbitale mit großem 2π -Anteil und tieferliegende Metall

¹ z-Achse = Molekülachse des CO

$d(+2\pi)$ -Orbitale. Dadurch findet ein Ladungsrücktransfer in das CO 2π -Orbital („ π -backdonation“) statt. Dieses ist CO-antibindend, daher wird die CO-Bindung durch den Ladungsrücktransfer geschwächt.

Weil das Blyholdermodell die Metall-CO-Bindung als lokale Wechselwirkung zwischen dem CO-Molekül und den nächsten Metallatomen betrachtet, erlaubt es keine Aussagen über die Sättigung von Clustern oder Oberflächen.

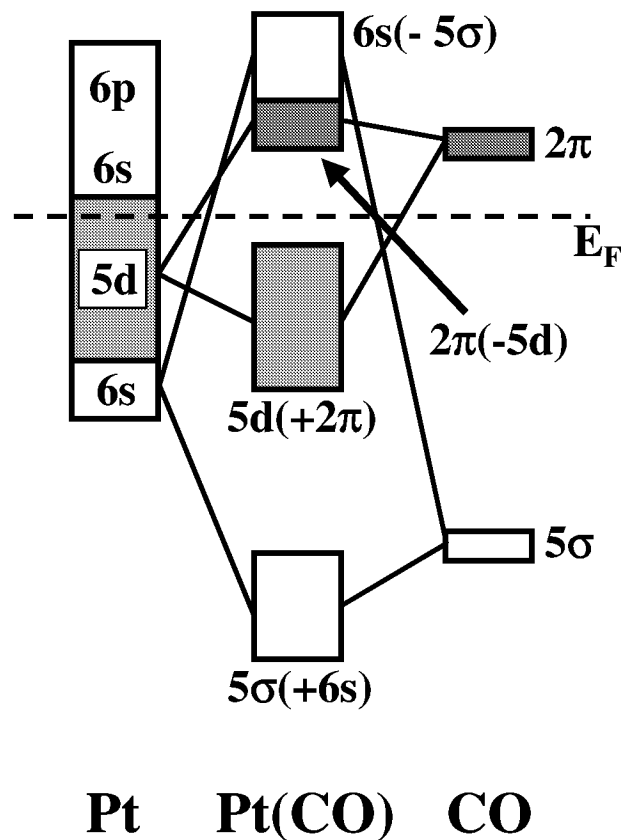


Abb. 2.1: Blyholder-Modell der Wechselwirkung zwischen Pt- und CO-Orbitalen. Die Hybridisierung der Pt d_{z^2} -Orbitale mit den CO 5σ -Orbitalen ist nicht dargestellt

2.3 Desorption

Die thermische Desorption von Adsorbatmolekülen vollzieht sich über einen Energietransfer vom Schwingungssystem des Substrates bzw. des Clusters in die Bindung zwischen dem Adsorbatmolekül und der Oberfläche bzw. dem Cluster.

Durch den Einsatz ultrakurzer Laserimpulse ist es seit kurzem möglich, solche Desorptionsvorgänge zu beobachten, die auf der kurzzeitigen Herstellung eines Nichtgleichgewichtszustandes mit sehr verschiedenen Temperaturen des Elektronensystems, des Schwingungssystems und des Adsorbates beruhen (Abb. 2.2).

Bei Anregung eines Clusters oder einer Oberfläche mit angelagerten Molekülen durch fs-Laserimpulse sind folgende Desorptionsmechanismen denkbar:

1. Dissoziation via dissoziativem Zustand: Ein Photon kann einen dissoziativen Zustand anregen und so zu einer direkten Desorption eines Adsorbatmoleküls führen (Abb. 2.2 links oben, Abb. 2.4 Mitte). Dieser Prozeß läuft sehr schnell auf der Zeitskala der Kernbewegung ab. Er wird bei Untersuchungen an Oberflächen in der Regel nicht berücksichtigt, weil die Absorption in der dünnen Adsorbatschicht gegenüber der im Substrat vernachlässigt werden kann [HES 1]. Bei Cluster-Adsorbat-Systemen stellt dieser Prozeß aber möglicherweise einen wesentlichen Zerfallskanal dar.
2. Verzögerte Desorption durch heiße Elektronen: Die optisch angeregten Elektronen können durch Elektron-Elektron-Stöße relaxieren (Abb. 2.3 links, Abb. 2.4 Legendenkästchen). Es resultiert ein sehr heißes Elektronensystem. Hochenergetische Elektronen können normalerweise unbesetzte (z.B. antibindende) Orbitale besetzen und auf diese Weise zu einer Desorption des Adsorbatmoleküles führen. Es handelt sich dabei um einen statistischen Prozeß. Für den Energieübertrag vom heißen Elektronensystem in die Adsorbatbindung sind verschiedene halbempirische Modelle entwickelt worden: Eines der Modelle (das „Modell der elektronischen Reibung“, engl. „electronic friction model“) beschreibt diesen Energieübertrag mit Hilfe von Reibungstermen, die von

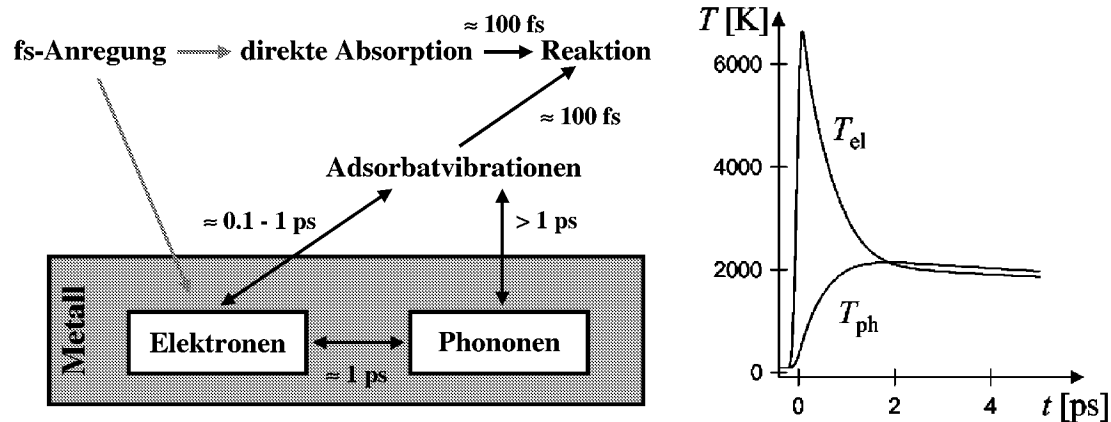


Abb. 2.2: Links: Schema des Elektronensystems, des Phononensystems und des Adsorbatsystems einer mit Adsorbatmolekülen bedeckten Metalloberfläche [HES 1]. Die verschiedenen Desorptionsmechanismen sind als Pfeile dargestellt. Rechts: Zeitlicher Verlauf der Elektronen- und der Phonontemperatur bei Anregung einer Oberfläche durch Femtosekunden-Laserimpulse [FUN 1]. Kurz nach der Anregung befindet sich das System in einem extremen Nichtgleichgewichtszustand. Die Temperatur des Elektronensystems nimmt zugunsten des Schwingungssystems sehr schnell ab. Später ist sie zeitweilig sogar geringer als die des Phononensystems, weil die Kühlung durch Diffusion in das Substrat für Elektronen effektiver ist.

der Geschwindigkeit der Adsorbatbewegung abhängen [BUD 1, HEA 1, NEW 1; TUL 1]. Adsorbatschwingungen können in diesem Bild Elektronen-Loch-Paare im Substrat anregen und auf diese Weise Schwingungsenergie an das Elektronensystem abgeben. Umgekehrt wird vom Elektronensystem eine fluktuierende Kraft $f(t)$ auf die Adsorbatmoleküle ausgeübt, so daß Energie in das Adsorbatsystem hineingelangen kann, was schließlich zur Desorption führt. Die Korrelationsfunktion der fluktuierenden Kraft hängt mit der Reibung über das Fluktuations-Dissipations-Theorem zusammen [REN 2]:

$$\langle f(t)f(t') \rangle = \frac{2\eta k_B T}{M} \delta(t-t')$$

η bezeichnet dabei den Reibungskoeffizienten, T die Temperatur, k_B die Boltzmannkonstante und M die Masse des Adsorbatmoleküls. Mit δ ist die Dirac'sche Delta-Distribution gemeint.

Das DIMET-Modell („desorption induced by multiple electronic transitions“) geht davon aus, daß ein Elektron aus dem Substrat in einen elektronisch angeregten Zustand des Adsorbates tunnelt, der einer anderen Geometrie entspricht (Abb. 2.3) [MIS 1].

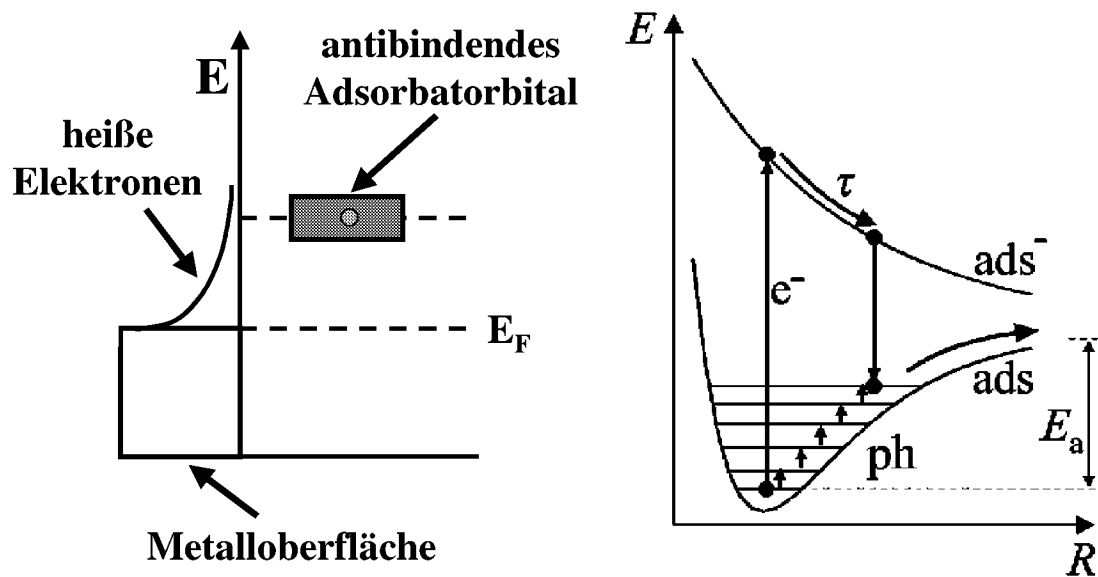


Abb. 2.3: Desorption durch ein heißes Elektronensystem. Links: Anschauliches Modell. Elektronen aus dem heißen Elektronensystem werden in einen antibindenden Zustand gestreut. Rechts: DIMET-Mechanismus [FUN 1]. Die Anregung der Schwingungsfreiheitsgrade des Adsorbates durch Fluktuationen im Phononensystem ist durch Pfeile dargestellt.

Das Adsorbatmolekül gewinnt kinetische Energie, bis es in ein angeregtes Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustandes zurückfällt. In mehreren derartigen Schwingungsanregungen wird schließlich so viel Energie aufgenommen, daß die Desorptionsbarriere des elektronischen Grundzustandes überwunden wird. Das DIMET-Modell und der Reibungsansatz wurden später in einem vereinigten Formalismus zusammengeführt [BRA 2]. Die katalytische Aktivität mancher Oberflächen, z.B. Ru(0001), bei der Oxidation von CO wurde auf eine Anregung des adsorbierten O₂ durch das heiße Elektronensystem zurückgeführt [HES 1].

3. Verzögerte Desorption via Anregung des Schwingungssystems: Auf längeren Zeitskalen (Größenordnung ps) fließt Energie über Elektron-Phonon-Stöße aus dem Elektronensystem in das Schwingungssystem ab. Im Unterschied zu dem unter 2. diskutierten Mechanismus gleichen sich die Temperatur des Elektronensystem T_{el} und die des Schwingungssystems T_{ph} hier an (Abb. 2.2 rechts). Im angeregten Schwingungssystem kann die Adsorbat-Substrat-Bindung durch Fluktuationen im Phononensystem schrittweise bis über die Desorptionsbarriere hinweg angeregt werden (Abb. 2.3). Dieser Prozeß ist statistischer Natur und läuft bei Oberflächen typischerweise auf Zeitskalen > 1 ps ab. Beispielsweise wurde die CO-Desorption von Ru-Oberflächen auf diese Weise erklärt [HES 1].

Die beschriebenen Modelle zur Desorption lassen sich im Prinzip sowohl auf Oberflächen als auch auf Cluster anwenden. Einige Unterschiede sind allerdings zu beachten:

Bei Experimenten an Cluster-Adsorbat-Systemen kann man in vielen Fällen² davon ausgehen, daß jeder Cluster genau ein Photon absorbiert hat. Die experimentelle Situation ist also in dieser Hinsicht viel besser definiert, als dies bei Messungen an Oberflächen mit vielen gleichzeitig absorbierten Photonen der Fall ist. Umgekehrt ist das Konzept der Temperatur bei zu wenigen zur Verfügung stehenden Freiheitsgraden mit Vorsicht zu betrachten. Die Temperatur ist hier als Maß für die Besetzung von Zuständen zu definieren.

Bei Oberflächen muß der Energietransport in das Substrat hinein berücksichtigt werden. Dieser wird oft als so langsam (typische Zeitkonstante: Einige Zehn ps) angenommen, daß er vernachlässigt werden kann. In Clustern mit ihrer definierten, geringen Größe tritt dieses Problem nicht auf: Vor dem Zerfall bleibt die Gesamtenergie konstant, allerdings können durch Fluktuationen Besetzungsunterschiede im Elektronen- und Phononensystem auftreten.

Die Anregung von Cluster-Adsorbat-Systemen mit fs-Laserimpulsen kann außer zur Desorption von Adsorbaten auch zur verzögerten Emission von Elektronen („thermionische Emission“) oder zur direkten oder verzögerten Dissoziation des Clusterkerns führen. Die für unser Experiment wichtigsten Prozesse sind in Abb. 2.4 schematisch dargestellt.

Welcher Mechanismus im Einzelfall dominiert, hängt von den jeweiligen Wirkungsquerschnitten, aber auch von den Zeitskalen der beteiligten Prozesse ab.

Nach der Thermalisierung der Anregungsenergie wird der vorherrschende Zerfallskanal stark von den beteiligten Energieschwellen bestimmt. Es wurde gezeigt, daß Cluster, bei denen die Fragmentationsenergie die Austrittsarbeit des am schwächsten gebundenen Elektrons (bei Anionen die Elektronenaffinität) übersteigt, thermionische Elektronenemission zeigen [GAN 3, WIE 1]. Ist die Austrittsarbeit größer als die Fragmentationsenergie, so erwartet man im einfachsten Fall eine Fragmentation entlang des Zerfallskanals mit den niedrigsten Energiebarrieren.

² So auch bei den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten.

2.4 Statistische Desorptionsmodelle

Die Fragmentation angeregter Cluster wird oft im Rahmen der RRK („Rice-Ramsperger-Kassel“-Theorie [RIC 1, KAS 1] bzw. einer Erweiterung davon, der RRKM (M=„Marcus“-Theorie [MAR 1, MAR 2], beschrieben (siehe auch [JAR 1, STE 1]). Diese erlauben eine Berechnung der Energieschwellen für die Dissoziation aus gemessenen Fragmentationsraten. Die RRK-Theorie vernachlässigt die elektronischen Freiheitsgrade und die Rotationsfreiheitsgrade und behandelt die Cluster als Systeme von s Oszillatoren, die Energie untereinander austauschen können. Dabei wird die Annahme zugrundegelegt, daß eine vollständige intramolekulare Umverteilung der gesamten Vibrationsenergie E_{ges} auf einer Zeitskala erfolgt, die viel kürzer ist als die Zeitskala der Fragmentation ($\tau = k(E_{\text{ges}})^{-1}$, $k(E_{\text{ges}})$ = Zerfallskonstante).

Es wird weiterhin angenommen, daß eine Fragmentation stattfindet, wenn die Energie in einem speziellen Oszillator durch Fluktuationen eine kritische Energie E_0 übersteigt. Die Schwingung dieses kritischen Oszillators belastet vor allem die Bindung, die bei der Fragmentation gebrochen wird. Er läuft mit der Schwingungsfrequenz ν_1 gegen die Dissoziationsbarriere an. Die Dissoziationsrate $k(E_{\text{ges}})$ ist daher das Produkt aus dieser „Versuchsfrequenz“ und der Wahrscheinlichkeit W , daß eine Energie größer als E_0 im kritischen Oszillator enthalten ist. Wir bezeichnen mit A die Zahl der Möglichkeiten, die Gesamtenergie E_{ges} so auf die Freiheitsgrade des Clusters zu verteilen, daß auf die Reaktionskoordinate mindestens die Energie E_0 entfällt. A_0 ist die Anzahl aller Möglichkeiten, die Energie E_{ges} im Cluster zu verteilen. Dann ist $W=A/A_0$, und die Dissoziationskonstante ist

$$k(E_{\text{ges}}) = \nu_1 \cdot \frac{A}{A_0} \quad \text{I.}$$

Die Zahl der Möglichkeiten, eine Energie zwischen E und $E+dE$ über alle s Freiheitsgrade des Clusters zu verteilen, ist proportional zur Zustandsdichte $\rho(E,s)$. Kassel hat diese Zustandsdichte durch die Zustandsumme von s harmonischen Oszillatoren [KAS 1] (siehe auch Anhang in [STE 1]):

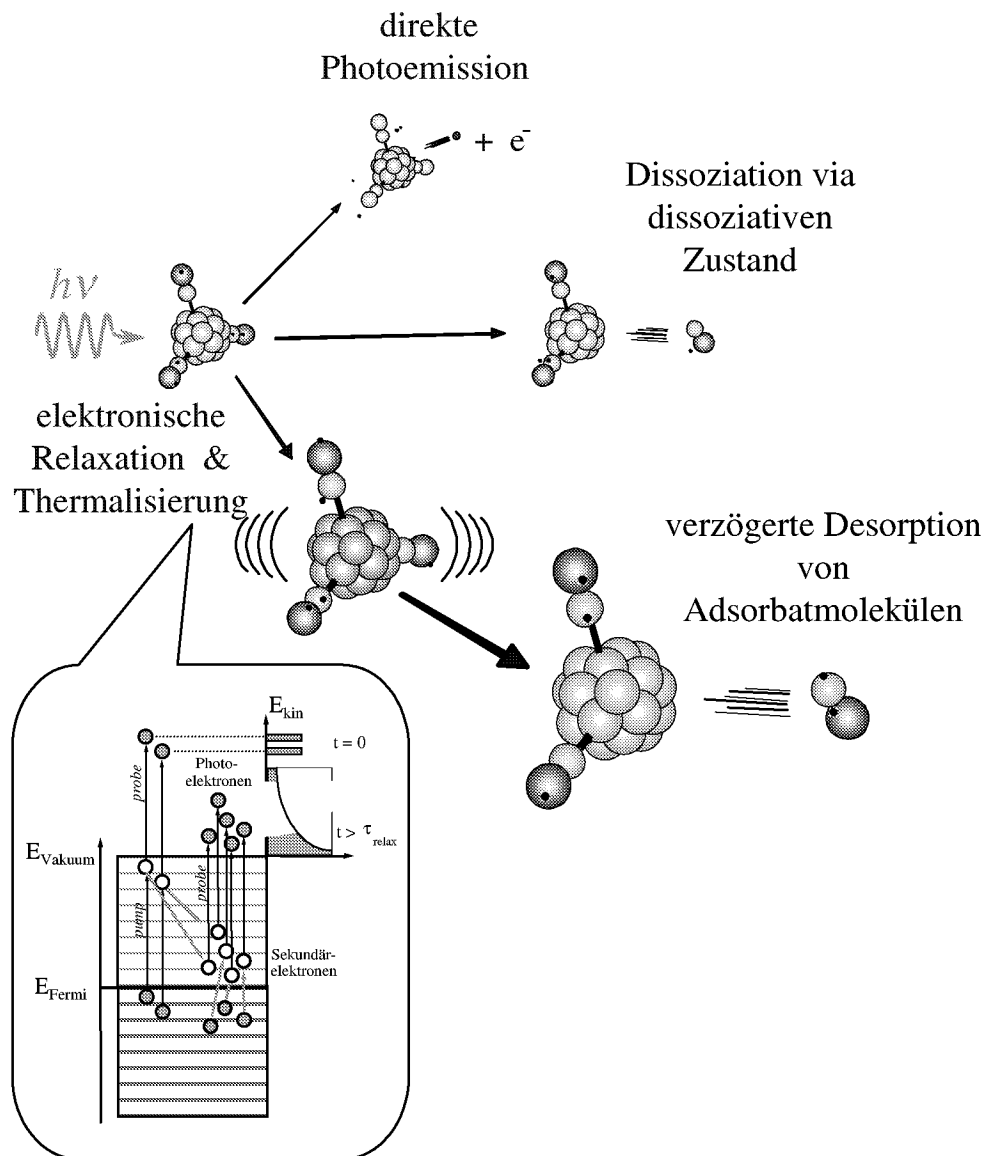


Abb. 2.4: Durch einen Anregungsimpuls in Clustern induzierte Prozesse. Die Cluster können direkt ein Elektron emittieren (oben) oder – wenn durch das absorbierte Photon ein dissoziativer Zustand angeregt wird – zerfallen (darunter). Alternativ kann das angeregte Elektronensystem über Elektron-Elektron-Stöße relaxieren (Graphik in der Box). Dabei geht es von einem Zustand mit einem oder wenigen hochangeregten Elektronen in ein heißes Elektronensystem über. Die heißen Elektronen können durch Streuung in antibindende Zustände zur Dissoziation des Clusters führen. Auf einer längeren Zeitskala kann die Anregungsenergie durch Elektron-Phonon-Kopplung teilweise in das Schwingungssystem des Clusters abfließen. Vibronisch heiße Cluster dissoziieren thermisch, wenn durch Fluktuationen einer Bindung genügend Energie zukommt, um sie zu brechen. Die verzögerte Desorption über ein heißes Elektronensystem und die eines auch vibratorisch heißen Cluster-Adsorbat-Systems sind im unteren Teil der Abb. in einer Darstellung zusammengefaßt. Lumineszenzprozesse, direkte und verzögerte Fragmentation des Clusterkerns und verzögerte Elektronenemission („thermionische Emission“) sind nicht dargestellt. Die Zwei-Photonen-Anregungs-Abfrage-Spektroskopie erlaubt in vielen Fällen eine direkte Abbildung solcher Prozesse.

$$\rho(E, s) = \frac{E^{s-1}}{(s-1)! \prod_{i=1}^s h\nu_i} \quad \text{II.}$$

angenähert. ν_i ist dabei die Frequenz des i-ten Oszillators. Aus dieser Abschätzung ergibt sich für $k(E_{\text{ges}})$ der Ausdruck

$$k(E_{\text{ges}}) = \nu_1 \cdot \left(\frac{E_{\text{ges}} - E_0}{E_{\text{ges}}} \right)^{s-1}. \quad \text{III.}$$

Darüber hinaus führte Kassel eine quantenmechanische Version der RRK-Theorie ein („qRRK-Theorie“) [KAS 2]. Hier geht er von s Oszillatoren mit identischen Schwingungsfrequenzen ν aus („Einstein-Modell“). Die Anzahl der Möglichkeiten, j Schwingungsquanten unter den s Oszillatoren aufzuteilen, beträgt dann nach einer einfachen kombinatorischen Ableitung $(j+s-1)!/j!(s-1)!$. Bei der Gesamtzahl von $j = E_{\text{ges}}/h\nu$ Schwingungsquanten im angeregten Cluster und der für die Desorption benötigten Mindestanzahl von $m = E_0/h\nu$ Schwingungsquanten ergibt sich als Fragmentationsrate

$$k(E_{\text{ges}} = j \cdot h\nu) = e \cdot \nu \cdot \frac{(j-m+s-1)! j!}{(j-m)!(j+s-1)!}. \quad \text{IV.}$$

Dabei bezeichnet e den Entartungsgrad des Reaktionsweges. Im Grenzfall sehr hoher Anregungsenergien E_{ges} werden die Ausdrücke der klassischen und der quantenmechanischen Form der RRK-Theorie identisch [STE 1].

Obwohl die quantenmechanische RRK-Theorie als wichtiger Fortschritt gegenüber der klassischen Variante angesehen wird, bedeutet die Annahme von gleichartigen Oszillatoren in gewisser Weise aber auch einen Rückschritt.

Sowohl die Genauigkeit der klassischen als auch die der quantenmechanischen RRK-Theorie reichen in vielen Anwendungsfällen nicht aus [JAR 1, STE 1]. Deshalb hat Marcus auf der Grundlage der RRK-Theorie die RRKM-Theorie entwickelt [MAR 1, MAR 2]. Diese geht von einem Übergangszustand bzw. einer kritischen Konfiguration $A^\ddagger$ bei einem Maximum der Hyperpotentialfläche auf dem Weg vom angeregten Cluster zu den Fragmentationsprodukten aus (Abb. 2.5) und behandelt im

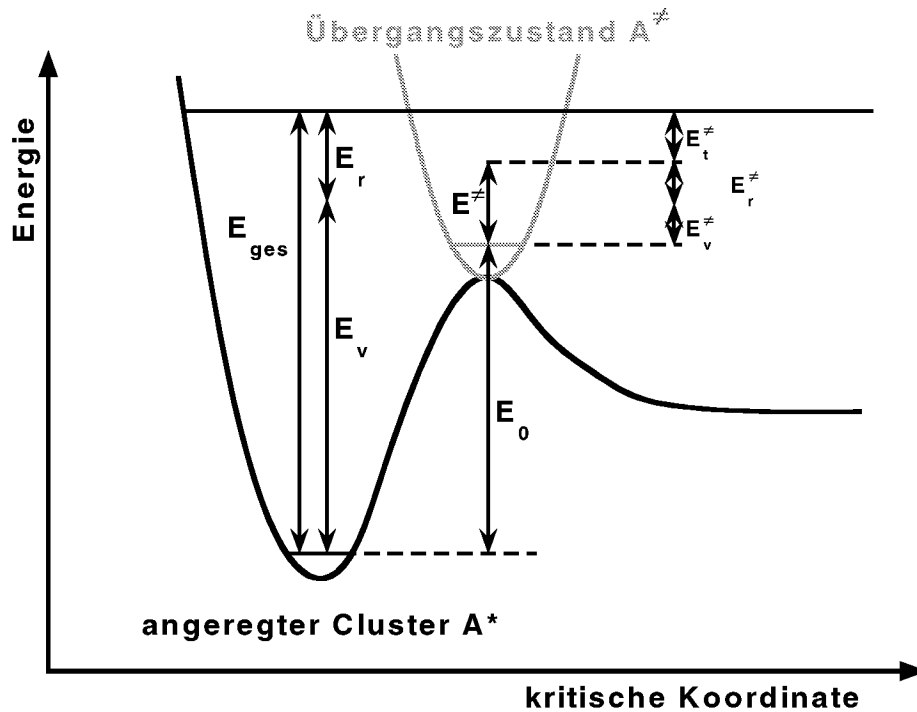


Abb. 2.5: Potentialverlauf entlang der kritischen Koordinate eines dissoziierenden Clusters. Der Übergangszustand liegt im Maximum der Potentialbarriere. Die graue Potentialkurve im Übergangszustand des Clusters bezieht sich nicht auf den kritischen Oszillator, sondern stellt beispielhaft den Potentialverlauf bezüglich einer anderen Normalkoordinate dar. Die gesamte Anregungsenergie E_{ges} des Clusters verteilt sich auf die Schwingungsfreiheitsgrade und die Rotationsfreiheitsgrade $E_{\text{ges}} = E_v + E_r$. Auf den Übergangszustand bezogene Energien sind durch einen Stern gekennzeichnet. E_t^* kennzeichnet den Teil der Energie, der als Translationsenergie entlang der kritischen Koordinate vorliegt. Man beachte, daß sich E_0 auf den Abstand der Schwingungsgrundzustände des angeregten Clusters und des Übergangszustandes bezieht. Dieser unterscheidet sich um die Differenz der entsprechenden Nullpunktsenergien von der Differenz des Potentials im Grund- und im Übergangszustand.

Gegensatz zu den RRK-Theorien alle Vibrations- und Rotationsfreiheitsgrade sowie die Nullpunktsenergien explizit. Die Dissoziationsrate eines Systems wird in der RRKM-Theorie mit der mikrokanonischen Übergangsrate an der Potentialbarriere gleichgesetzt. Mit Mitteln der statistischen Mechanik ergibt sich:

$$k(E) = l^{\ddagger} \cdot \frac{1}{h} \frac{N(E^{\ddagger})}{\rho(E_v)} \quad \text{V.}$$

$$\text{mit } E^{\ddagger} = E_v + E_r - E_r^{\ddagger} - E_0 = E_{\text{ges}} - E_r^{\ddagger} - E_0$$

$$\text{und } E_v = E_{\text{ges}} - E_r \text{ (siehe Abb. 2.6).}$$

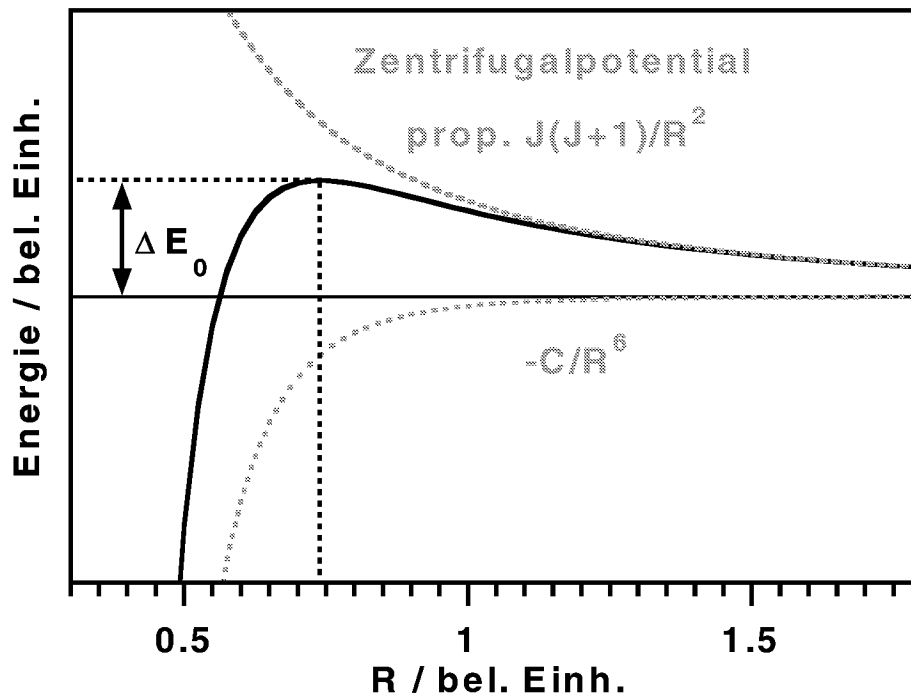


Abb. 2.6: Schema einer Zentrifugalbarriere. Die Addition des Zentrifugalpotentials $\propto J \cdot (J+1)/R^2$, wobei J die Drehimpulsquantenzahl bezeichnet, macht aus einem rein attraktiven Potential ein solches mit einer Potentialbarriere für die Rückreaktion. Als Beispiel ist ein van-der-Waals-Potential $-C/R^6$ gewählt. Die Energie E_0 , die benötigt wird, um aus dem Potentialtopf hinauszugelangen, ist gegenüber dem van-der-Waals-Potential um ΔE_0 erhöht.

$N(E^\ddagger)$ bezeichnet dabei die Zustandssumme der aktiven, am Energieaustausch mit den Schwingungen beteiligten Freiheitsgrade im Cluster im Übergangszustand. $\rho(E_v)$ ist die Zustandsdichte der aktiven Freiheitsgrade für das angeregte System. Äquivalente Reaktionswege werden durch den „Statistischen Faktor“ $l^\ddagger$ berücksichtigt. Dieser ist definiert als die Anzahl der verschiedenen Übergangszustände, die gebildet werden können, wenn man die einzelnen Atome als unterscheidbar ansieht. [STE 1]. Bei der Dissoziation von Au_2CO^+ , die in dieser Arbeit genauer behandelt wird, gibt es nur einen möglichen Übergangszustand $\text{Au}_2^+ - \text{CO}$. Daher gilt $l^\ddagger = 1$.

In den meisten Anwendungen der RRKM-Theorie werden der angeregte Cluster A^* und der Cluster im Übergangszustand $A^\ddagger$ als symmetrische Rotatoren betrachtet, das heißt, sie haben zwei Rotationsachsen (bezeichnet mit a, b) mit gleichem Trägheitsmoment. Die Rotationsenergie ist die eines symmetrischen starren Rotators:

$$E_r(J, K) = [J \cdot (J + 1) - K^2] \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I_a} + K^2 \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 \cdot I_c}. \quad \text{VI.}$$

Hierbei ist J die Quantenzahl des Gesamtdrehimpulses. K bezeichnet die Komponente des Drehimpulses in Richtung der Hauptachse c des Clusters. Mit $I_a = I_b$ und I_c sind die Trägheitsmomente des Clusters, bezogen auf die unterschiedlichen Hauptachsen, gemeint.

Der Gesamtdrehimpuls ist konstant. Man bezeichnet den J-abhängigen Anteil der Rotationenergie dann als „adiabatisch“. Der K-abhängige Anteil wird dagegen als „aktiv“ betrachtet, das heißt, er kann frei Energie mit den Vibrationsfreiheitsgraden austauschen. Damit ergibt sich für die Dissoziationskonstante:

$$k(E_{ges}, J, K) = l^\ddagger \cdot \frac{N_{vr}^\ddagger(E_{ges} - E_r^\ddagger(J, K) - E_0)}{h \cdot \rho_{vr}(E_{ges} - E_r(J, K))}, \quad \text{VII.}$$

wobei wieder $E_{ges} = E_v + E_r$ gilt. $N_{vr}^\ddagger$ bezeichnet die Zustandssumme der aktiven Freiheitsgrade, also der aktiven Rotationen und Vibrationen, im Übergangszustand des Clusters. ρ_{vr} ist Zustandsdichte der aktiven Freiheitsgrade im angeregten Zustand, und e der Entartungsgrad der Reaktion.

Die Rotationsenergie E_r in den adiabatischen Rotationsfreiheitsgraden wirkt so wie ein „Zentrifugalpotential“ (siehe Abb. 2.6). Dieses erzeugt auch bei eigentlich rein attraktiven Potentialen eine Barriere für die Rückreaktion („Zentrifugalbarriere“).

Bei der Anpassung an experimentelle Daten muß die Dissoziationskonstante $k(E_{ges}, J, K)$ über die im Experiment gegebenen Verteilungen der Drehimpulse und inneren Energien gemittelt werden.

Oftmals werden die Zustandssummen über die Rotationen absepariert. Man erhält dann [ROD 1]:

$$k(E_{ges}) = l^\ddagger \cdot \frac{Q^\ddagger}{Q} \cdot \frac{N_v^\ddagger(E^\ddagger)}{\rho_v(E_v)} \quad \text{VIII.}$$

mit
$$\frac{Q^\ddagger}{Q} = \frac{B}{B^\ddagger} = \frac{I^\ddagger}{I} = \frac{\langle\langle (r_e^\ddagger)^2 \rangle\rangle}{r_e^2}. \quad \text{IX.}$$

Darin ist
$$B = \frac{h}{8\pi^2 \cdot I}, \quad \text{X.}$$

B und $B^\ddagger$ sind die Rotationskonstanten des Clusters im angeregten und im Übergangszustand und I und $I^\ddagger$ die entsprechenden Trägheitsmomente. Q und $Q^\ddagger$ sind die Rotationszustandssummen für den angeregten Cluster und den Cluster im Übergangszustand. $N_v^\ddagger$ bezeichnet die Vibrationszustandssumme des Clusters im Übergangszustand, ρ_v die Vibrationszustandsdichte im angeregten Cluster. Die Größen r_e und r_m beziehen sich auf das Modell eines zweiatomigen starren Rotators. r_e ist definiert als die Bindungslänge eines solchen Rotators, der dasselbe Trägheitsmoment um die betrachtete Achse aufweist wie der angeregte Cluster. Die reduzierte Masse wird dabei gemäß $\mu = (M_1^{-1} + M_2^{-1})^{-1}$ aus den Massen M_1 , M_2 der Dissoziationsprodukte berechnet. $r_e^\ddagger$ ist analog für den Cluster im Übergangszustand definiert.

Die Zustandssummen und -dichten N und ρ können numerisch mit effizienten Algorithmen ermittelt werden [BEY 1, STE 2]. Diese zählen die Zustände in einem gegebenen Energieintervall explizit ab, indem sie die Kombinationsmöglichkeiten der Energiequanten der einzelnen Freiheitsgrade durchkombinieren.

Eine große Herausforderung bei der Anwendung der RRKM-Theorie stellt die adäquate Bestimmung des Übergangszustandes dar. Während die Parameter des angeregten Clusters manchmal aus *ab initio* Rechnungen oder Messungen abgeleitet werden können, ist der Übergangszustand meist nicht bekannt. Verschiedene Modelle für Übergangszustände haben sich etabliert [ROD 1, SHI 2]:

Das Modell mit einem „engen“ Übergangszustand („tight transition state“) geht davon aus, daß die Geometrie des Clusters im Übergangszustandes sehr nahe an der des angeregten Clusters liegt und schon eine kleine Auslenkung in der kritischen Koordinate zur Fragmentation führt. Der Cluster im Übergangszustand wird daher durch den angeregten Cluster - allerdings ohne die kritische Schwingung - angenähert. Dieses Modell entspricht dem engstmöglichen Übergangszustand und führt zu Untergrenzen für die Energieschwelle einer Fragmentation, weil die Zustandssumme des Clusters im Übergangszustand unterschätzt wird (Formel V.).

Modelle mit einem sogenannten „losen“ Übergangszustandes („loose transition state“) gehen von Übergangszuständen aus, deren Geometrie weit von der der angeregten Clusters entfernt ist. Das System im Übergangszustand wird hier so betrachtet, als bestünde es fast schon aus den Fragmenten. Daher werden dem Cluster im Übergangszustand die Schwingungsfrequenzen der Dissoziationsprodukte zugeordnet. Die übrigen Schwingungsfrequenzen werden angenähert, indem die Frequenzen der Vibrationen des angeregten Systems, die bei der Dissoziation in eine Rotation oder Translation übergehen, durch einen festen Betrag geteilt werden. Dadurch soll

berücksichtigt werden, daß die Frequenzen dieser Schwingungen bei der Dissoziation auf Null abfallen. Der Divisor wird so gewählt, daß sich damit aus der Literatur bekannte Dissoziationsbarrieren und Aktivierungsentropien möglichst gut reproduzieren lassen. Er liegt normalerweise zwischen 2 und 10 [ROD 1]. Die Rotationskonstanten des Clusters im Übergangszustandes sind im Rahmen eines Modells mit losem Übergangszustand besonders schwer zu bestimmen. Bei Fragmentationen in ein Ion und ein neutrales Molekül ohne eine Energiebarriere für die Umkehrreaktion wie bei Au_2CO^+ wird das Potential der Wechselwirkung oft durch das Potential für einen durch ein Ion induzierten Dipol angenähert [ROD 1]. Das Potentialmaximum wird durch Ableitung bestimmt und mit dem Abstand der Dissoziationsprodukte im Übergangszustand identifiziert. Aus dem so ermittelten Abstand lassen sich dann die Rotationskonstanten errechnen.

Die Desorption von Liganden von Clusteranion-Adsorbat-Systemen wird von Modellen mit losen Übergangszuständen erfahrungsgemäß besser beschrieben als durch solche mit engen Übergangszuständen [ROD 1, SHI 1]. Wie man dem letzten Abschnitt entnehmen konnte, lassen sich viele der in diesen Modellen benötigten Parameter – insbesondere die Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten des Clusters im Übergangszustandes – nur recht grob abschätzen. Die im Rahmen verschiedener Modelle ermittelten Werte für die Dissoziationsschwelle E_0 liegen dennoch meistens so nahe beieinander, daß sich verlässliche Näherungswerte für die Dissoziationsschwellen angeben lassen.

Oben wurde schon angedeutet, daß die elektronischen Freiheitsgrade der angeregten Cluster in den statistischen Theorien vernachlässigt werden. Erste Ansätze zu ihrer Behandlung an Hand einfacher Modelle wurden von Shvartsburg *et al.* veröffentlicht [SHV 2].

3. Grundlagen der Photoelektronenspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Clusteranionen mit der Technik der Laser-Photoelektronenspektroskopie an den entsprechenden Anionen untersucht („PES(A)-Spektroskopie“). Bei dieser Untersuchungsmethode werden im Strahlungsfeld eines Lasers Elektronen aus den Grundzustandsanionen ausgelöst („Detachment“). Ihre kinetische Energie wird analysiert. Oftmals reicht das Einteilchenmodell der Clusterorbitale zur Interpretation von PES(A)-Spektren aus. Quantenmechanisch muß die Photoelektronenspektroskopie als Übergang zwischen einem Anfangs- und einem Endzustand betrachtet werden, da Vielteilcheneffekte eine wichtige Rolle spielen.

3.1 Photoelektronenspektroskopie im Einteilchenmodell

Das Einteilchenmodell vernachlässigt die Elektronenkorrelation und geht davon aus, daß die Elektronen im Cluster definierte Eielektronenzustände (Orbitale) besetzen. Das höchste besetzte Molekülorbital eines Neutralclusters wird als HOMO („highest occupied molecular orbital“) bezeichnet, das tiefste nicht besetzte entsprechend als LUMO („lowest unoccupied molecular orbital“). Durch ein Photon mit ausreichender Energie wird ein Elektron aus seinem Molekülorbital über das Vakuumniveau angehoben und verläßt den Cluster mit der kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = h \nu - E_{\text{Bind}} .$$

E_{Bind} ist dabei die Bindungsenergie des Elektrons.

(Abb. 3.1). Das Spektrum der kinetischen Energien der Photoelektronen aus einem Clusteranion stellt ein Abbild der besetzten elektronischen Zustandsdichte des Neutralclusters in der Geometrie des Anions dar. Bei Systemen mit abgeschlossenen Elektronenschalen kann dem Spektrum zusätzlich die HOMO-LUMO-Lücke des Neutralclusters entnommen werden. Die Orbitale des Anions unterscheiden sich von denen des Neutralclusters. Durch die Entfernung des Photoelektrons aus dem

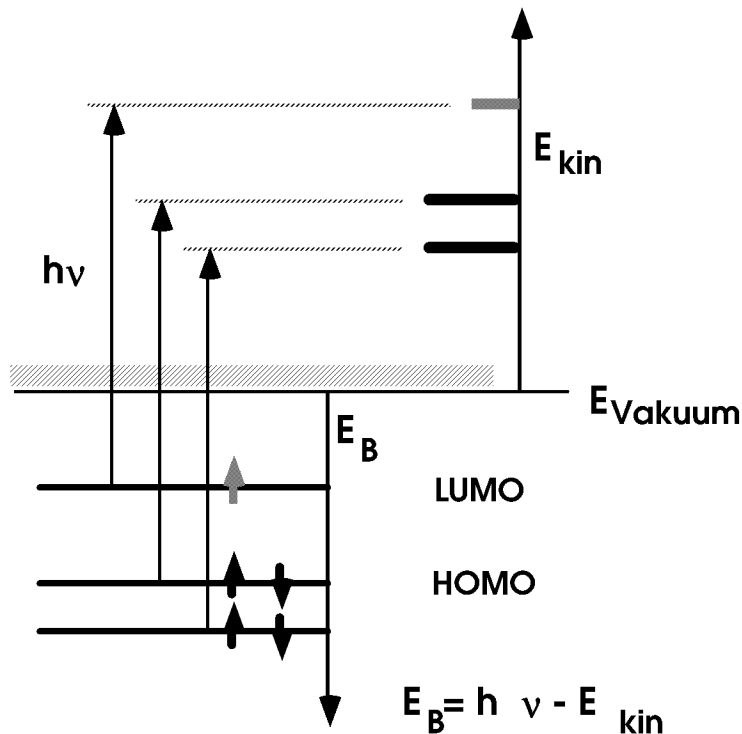


Abb. 3.1: Photoelektronenspektroskopie von Clusteranionen im Einteilchenbild

Clusteranion beim Detachment ändert sich die Ladungsverteilung im zurückbleibenden Cluster, z.B. durch die verringerte Abschirmung der Kernladung. Das wiederum führt zu einer Änderung der Molekülorbitale (Relaxation). Die Relaxationsenergie geht in die kinetische Energie der Photoelektronen ein.

Bei genauerer Betrachtung müssen zusätzliche Effekte berücksichtigt werden:

- Shake-up-Prozesse

Im Verlauf der durch die Entfernung des Photoelektrons induzierten, sehr schnellen Änderungen der Molekülorbitale und der Ladungsdichteverteilung im Cluster können weitere Elektronen in höhere Orbitale angeregt werden. Die dafür benötigte Energie geht den Photoelektronen verloren, ihre Bindungsenergie erscheint also vergrößert.

- Multipliettaufspaltung

Das Einteilchenmodell vernachlässigt die Elektronenkorrelation. So kann zum Beispiel bei einem Cluster mit einem ungepaarten Elektron die Photoemission aus einem tiefer liegenden, vollständig besetzten Orbital zu verschiedenen Endzuständen führen: Die Spins der zurückbleibenden Elektronen können parallel oder antiparallel zu einem Triplett- oder einem Singulett-Zustand koppeln. Diese Zustände sind in der Regel nicht

entartet. In diesem Fall erscheinen zwei Linien im Elektronenspektrum, obwohl die Photoemission aus nur einem Orbital erfolgt.

- Vibrationseffekte

Sind die Geometrien von Anfangs- und Endzustand verschieden, so tritt beim Detachmentprozeß nach dem Franck-Condon-Prinzip eine Änderung des Schwingungszustandes des Clusters auf. Dies führt zu einem Verlust an kinetischer Energie der Photoelektronen. Darauf wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

3.2 Photoelektronenspektroskopie als Übergang zwischen Zuständen

Quantenmechanisch muß die Photoelektronenspektroskopie als Übergang zwischen Zuständen betrachtet werden (Abb. 3.2). Durch das Detachment wird ein kaltes Clusteranion im vibronischen Grundzustand ψ_1 in einen Neutralcluster im Zustand ψ_2 überführt:

$$\psi_1 + \psi_{\text{Photon}} \rightarrow \psi_2 + \psi_{\text{Elektron}}$$

ψ_{Elektron} bezeichnet dabei den Zustand des Photoelektrons, ψ_{Photon} den des Photons.

Bei verschiedenen Geometrien von Anion und Neutralcluster sind Übergänge in einen oder mehrere schwingungsangeregte Zustände des Neutralclusters möglich. Die Schwingungsenergie geht der kinetischen Energie der Photoelektronen verloren. Da das Detachment sehr schnell im Vergleich zu der Kernbewegung (Zeitskala 10^{-12} s) ist, kann diese absepariert werden. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung vollziehen sich die Übergänge in Abb. 3.2 senkrecht. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang hängt nach dem Franck-Condon-Prinzip vom Überlapp der Kernwellenfunktionen ab. Die rotatorischen Freiheitsgrade werden hier vernachlässigt, da die entsprechenden Energiebeträge in konventionellen photoelektronenspektroskopischen Studien meistens nicht aufgelöst werden. Die Differenz der Gesamtenergien der Zustände ψ_1 und ψ_2 geht in die kinetische Energie der Photoelektronen ein:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{12},$$

$$\text{mit } E_{12} = E_{\text{elektr.2}} + E_{\text{vibr.2}} - E_{\text{elektr.1}} - E_{\text{vibr.1}},$$

$E_{\text{elektr.}}$ ist die elektronische Energie und $E_{\text{vibr.}}$ die Schwingungsenergie im jeweiligen Zustand. Der Index 1 steht für den Grundzustand des Clusteranions, der Index 2 für den neutralen Endzustand nach der Photoemission.

Bei der Photoemission aus dem Grundzustand des Anions geben die kinetischen Energien der Photoelektronen Auskunft über den Grundzustand und die elektronisch und vibronisch angeregten Zustände des Neutralclusters in der Geometrie des Anions.

Die Gleichgewichtsgeometrie des Anions unterscheidet sich in der Regel von der des Neutralclusters. Ein wichtiger Effekt, der hierbei eine Rolle spielt, ist der statische Jahn-Teller-Effekt [JAH 1]: Ein nicht vollständig besetzter entarteter Zustand spaltet auf, wenn der Cluster eine weniger symmetrische Geometrie annimmt. Dieses führt zu einem Energiegewinn. Bei der Photoelektronenspektroskopie können der Anfangs- oder der Endzustand Jahn-Teller-verzerrt sein. Dieses kann zu Vibrationsanregungen beim

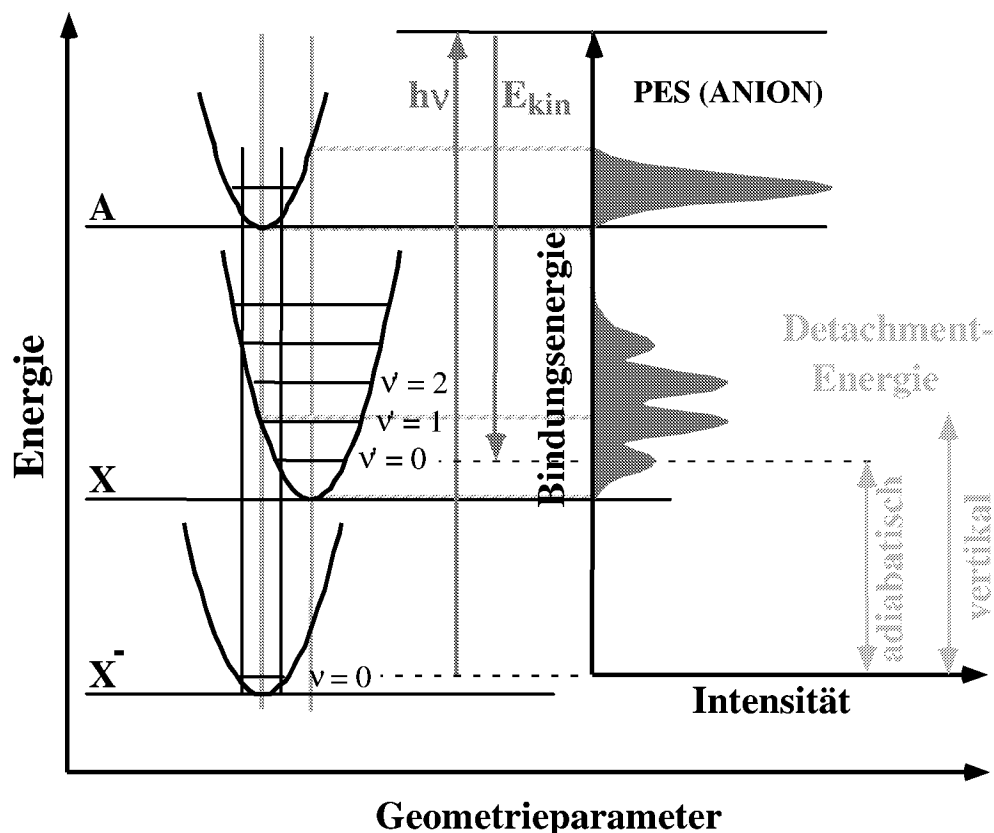


Abb. 3.2: PES(A) im Zustandsbild. Beim Detachment findet ein Übergang vom anionischen Grundzustand X^- in den Grundzustand X oder angeregte Zustände A,B.. des Neutralclusters statt. Nach Born-Oppenheimer vollziehen sich die Übergänge im Potentialdiagramm senkrecht. Die kinetische Energie des Photoelektrons entspricht der Differenz von Detachmentphotonenenergie und Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand. Bei ausreichender spektraler Auflösung können Vibrationszustände des Neutralclusters spektroskopiert werden. In der rechten Bildhälfte sind die verschiedenen Elektronenaffinitäten dargestellt.

Übergang zwischen Anion und Neutralcluster führen. Eine etwas ausführlichere Behandlung des Jahn-Teller-Effektes findet sich in Kapitel 7.2., wo die Verzerrung des Au_2CO^- behandelt wird.

Die Schwingungsprogression im Photoelektronenspektrum kann zur Bestimmung der Energie des Schwingungsquants der zugehörigen Vibrationsmode verwendet werden. Zusammen mit theoretischen Rechnungen ist es oft ein wichtiges Hilfsmittel bei der Bestimmung der geometrischen Struktur von Clustern.

Die Energie, die bei der Anlagerung eines Elektrons an einen neutralen Cluster frei wird, bezeichnet man als „Elektronenaffinität“ EA. Sie läßt sich direkt aus dem Peak mit der niedrigsten Bindungsenergie im jeweiligen Anionen-Photoelektronenspektrum bestimmen (Abb. 3.2 unten). Dabei entspricht das Peakmaximum der vertikalen Detachmentenergie in der Geometrie des Anions. Die adiabatische Elektronenaffinität entspricht dem (0,0)-Übergang und konnte im Rahmen dieser Arbeit für Pt_2Bz und Pd_2Bz eindeutig aus schwingungsaufgelösten Photoelektronenspektren bestimmt werden.

Die Mehrzahl der *ab initio* Rechnungen geben die Energien der einzelnen Zustände der Cluster in der jeweils relaxierten Geometrie an. In diesem Fall müssen zum Vergleich mit den berechneten Termabständen streng genommen die aus den schwingungsaufgelösten PES(A)-Spektren bestimmten (0 $\leftarrow$ 0)-Übergänge bzw. die linearen Extrapolationen der ansteigenden Flanke der Peaks auf die Energieachse bei nicht schwingungsaufgelösten Spektren herangezogen werden. Die angeregten Zustände in der Geometrie des Anions werden durch die Peakmaxima repräsentiert. Die in der Geometrie des neutralen Clusters berechneten Anregungsenergien haben zwar streng betrachtet keine direkte Entsprechung in den Spektren, jedoch ändert sich die Geometrie beim Übergang vom Anion zum Neutralteilchen oft nur wenig. Man kann im Rahmen der Genauigkeit der theoretischen Rechnungen meistens die Abstände der Peakmaxima in den PES(A)-Spektren zum Vergleich mit der Theorie heranziehen.

Liegen die Clusteranionen vor dem Detachment nicht alle im vibronischen Grundzustand vor, so beobachtet man in den Photoelektronenspektren zusätzliche Strukturen bei höheren kinetischen Energien ("hot bands"), die dem Detachment aus angeregten Schwingungszuständen entsprechen. Solche „hot bands“ konnten in den Photoelektronenspektren von Pt_2Bz^- und Pd_2Bz^- aufgelöst und zur Bestimmung der Clustertemperatur herangezogen werden.

3.3 Zwei-Photonen-Anregungs-Abfrage-Spektroskopie

Die Zwei-Photonen-Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektroskopie ermöglicht die Untersuchung der zeitlichen Entwicklung angeregter Cluster. Dazu werden die Cluster durch einen („Anregungs-“ oder „Pump-“) Laserimpuls in einen angeregten Zustand gebracht. Nach einer Verzögerungszeit Δt wird mit einem zweiten („Abfrage-“ oder „Probe-“) Laserimpuls ein Photoelektronenspektrum der angeregten Cluster aufgenommen. Messungen mit verschiedenen Zeitverzögerungen Δt zeigen die zeitliche Entwicklung der angeregten Zustände. Prozesse wie elektronische Relaxationen, die Photodissoziation der Cluster oder die Desorption von Adsorbatmolekülen lassen sich so direkt abbilden. Die entsprechenden Zeitkonstanten können aus den Meßreihen bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dieser Technik die Relaxation und Thermalisierung des Elektronensystem in Cluster-Adsorbat-Systemen und die Ligandendesorption beobachtet und vermessen (siehe Kapitel 6).

4. Der experimentelle Aufbau

Die für die hier vorgestellten Arbeiten eingesetzten beiden Anlagen (Abb. 4.1) ermöglichen die Untersuchung der elektronischen Struktur von Cluster-Anionen mittels Photoelektronenspektroskopie in Abhängigkeit von der Clustergröße. Eine der Apparaturen ist mit einem herkömmlichen Laser (Pulsweite im Nanosekundenbereich) für die Photoelektronenspektroskopie ausgestattet, die andere mit einem Femtosekundenlasersystem für zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Messungen. Beide Anlagen bestehen im wesentlichen aus drei Teilen:

- Einer Clusterquelle mit Adsorbatgasstufe zur Erzeugung der Cluster und Cluster-Adsorbat-Systeme
- einem Massenspektrometer zur Trennung der Cluster nach ihrer Größe
- einem Elektronenspektrometer zur Messung der Elektronenspektren.

4.1 Die Clusterquelle

Die Clusterquelle (Abb. 4.2) arbeitet nach dem Laserverdampfungsprinzip: Ein gepulster Nd:YAG-Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) wird auf einen Stab aus dem Material fokussiert, aus dem die zu untersuchenden Cluster bestehen sollen. Der Stab vollführt dabei eine schraubenförmige Drehbewegung, damit die Laserpulse nicht immer dieselbe Stelle der Staboberfläche treffen. Pro Laserschuss werden ca. 50 ng des Stabmaterials verdampft [BEC 4] und in ein Plasma überführt; dieses wird in einen He-Gasimpuls eingebettet, der durch ein Impulsventil zeitlich synchronisiert an der Verdampfungsstelle vorbeigeführt wird. Der He-Gasdruck vor dem Ventil beträgt dabei mehrere bar. Das Helium durchsetzt zusammen mit dem eingebetteten Plasma eine Extenderanordnung und expandiert adiabatisch in die Quellenkammer mit einem Hintergrunddruck von ca. 10^{-4} mbar.

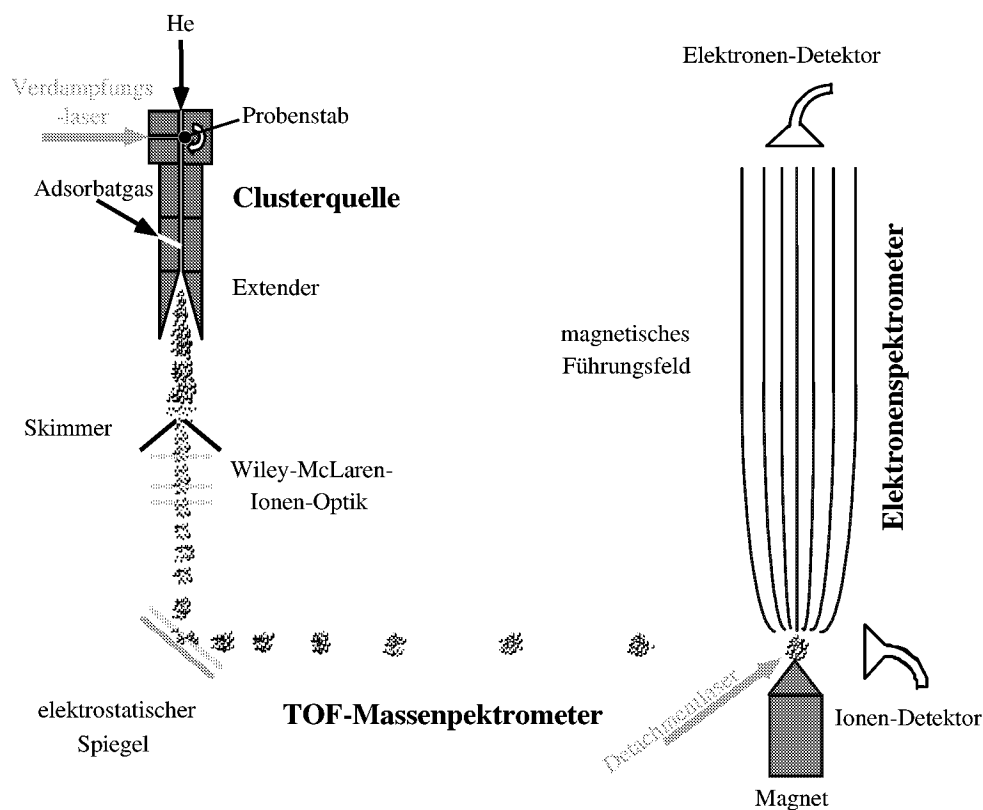


Abb. 4.1: Der experimentelle Aufbau. In der Clusterquelle (links oben) werden durch Laserverdampfung und Aggregation des Plasmas in Helium Clusteranionen erzeugt. An diese können in einer Adsorbatgasstufe Gasmoleküle angelagert werden. Die Clusteranionen werden in einem Flugzeit-Massenspektrometer der Größe nach geordnet. In der Ablösezone des Photoelektronenspektrometers (rechts) können mit einem Laser Elektronen aus dem Cluster herausgelöst und auf ihre Energie hin analysiert werden. Bei einer der verwendeten Apparaturen wird ein herkömmlicher ns-Laser für die Photoemission benutzt, bei der anderen ein Femtosekundenlasersystem, das zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Messungen ermöglicht.

In der Quelle findet die Verclustering durch Stöße der Atome und Ionen sowie durch Anlagerung an schon bestehende Atomagglomerate statt. Die dabei freiwerdende Bindungsenergie wird durch Vielfachstöße mit den wesentlich leichteren He-Atomen abgeführt, so daß die Cluster vor der Expansion etwa die Temperatur der Quellenanordnung aufweisen. Bei der anschließenden adiabatischen Expansion ist die Verclustering praktisch abgeschlossen, weil wegen der geringen Teilchendichte Stöße zwischen den gebildeten Clustern untereinander unwahrscheinlich sind. Es findet aber eine Abkühlung des Gases statt, die wegen der noch häufigen Stöße zwischen Clustern und He-Atomen auch die inneren Freiheitsgrade der Cluster erreicht. Durch diese Abkühlung liegen die produzierten Cluster und Clusterionen zum größten Teil im

vibronischen Grundzustand vor. Das ist wichtig, um „hot bands“ in den gemessenen Photoelektronenspektren zu verhindern. Die Kühlung durch Stöße mit den Heliumatomen ist für die unterschiedlichen Freiheitsgrade (Schwingungen, Rotationen, Translation) unterschiedlich effektiv. Deshalb liegen die Cluster nach der Expansion nicht im thermischen Gleichgewicht vor. Den verschiedenen Freiheitsgraden werden daher unterschiedliche „Besetzungs-“ Temperaturen zugeordnet.

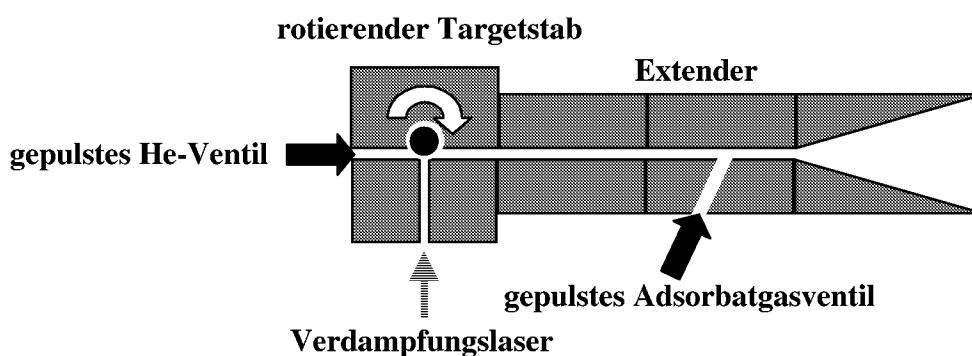


Abb. 4.2: Prinzip der Laserverdampfungsquelle

Cluster-Adsorbat-Systeme werden hergestellt, indem in einer gepulsten Adsorbatgasstufe hinter der Verdampfungszone Gase in den Heliumstrom eingebracht werden. Die Gasmoleküle lagern sich also an schon vorhandene Cluster an.

Die Clusterquelle liefert ein Gemisch von neutralen sowie negativ und positiv geladenen, kalten Clustern und Cluster-Adsorbat-Systemen. Die Größenverteilung der gebildeten Cluster hängt dabei in komplizierter Weise von vielen Faktoren ab, wie dem Clustermaterial, dem Adsorbatgas, der Extenderweite und -länge, dem He-Hintergrunddruck, der He-Impulslänge, der Synchronisation von Verdampfungslaserimpuls und Helium-Impuls sowie vom Adsorbatgasimpuls und ähnlichem. Hier ist der Experimentator auf Erfahrungswerte und Ausprobieren angewiesen, um die optimalen Arbeitsbedingungen zu finden. Die Clusterquelle und damit die gesamte Apparatur werden mit einer Frequenz von 1 bis 100 Hz betrieben.

4.2 Das Massenspektrometer

Zur Trennung der Cluster nach ihrer Größe wird ein Flugzeit-Massenspektrometer (Time-of-Flight-Massenspektrometer, TOF-MS) verwendet. Das Grundprinzip der Massenseparation ist das folgende: Die in der Clusterquelle erzeugten Clusteranionen werden durch ein gepulstes elektrisches Feld alle auf dieselbe kinetische Energie von ca. 600 eV beschleunigt. Leichtere Ionen sind nach dieser Beschleunigungsphase wegen der Beziehung $E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ schneller als schwerere und durchlaufen eine sich an das Beschleunigungsfeld anschließende Driftstrecke in kürzerer Zeit. Am Ende der Driftstrecke kommen die Ionen also der Größe nach geordnet zu verschiedenen Zeiten an. Dort kann das Massenspektrum mit einem Channeltron-Detektor aufgenommen werden. Durch entsprechende Synchronisation von Laserimpulsen lassen sich Elektronen aus den vorbeifliegenden Clusteranionen einer wohl definierten Masse ablösen.

In unserem Fall tritt das Cluster-Gasgemisch durch einen Skimmer, der aus dem Gemisch einen Clusterstrahl mit ca. 5 mm Durchmesser formt, in die Beschleunigungsoptik vom Typ Wiley-McLaren [WIL 1] ein. Diese ist aus Gründen der Zeit-Fokussierung zweistufig ausgeführt. Die Driftstreckenlänge beträgt ca. 1,9 m, die erreichte Massenauflösung $m/\Delta m \approx 30$. Es werden die Clusteranionen beschleunigt, die Kationen werden zurückgehalten. Die Anionen werden mit einem elektrostatischen 90°-Umlenkspiegel von den Neutralteilchen getrennt. Auf diese Weise wird verhindert, daß die Neutralteilchen zu einem Untergrund in den Elektronenspektren führt. Die neutralen und positiven Cluster könnten zur Verunreinigung der Oberflächen und zur Ausbildung von Kontaktpotentialen beitragen, wenn sie in das Elektronenspektrometer gelangen.

4.3 Das Elektronenspektrometer

In einem der beiden Experimente wechselwirkt der Impuls eines frequenzvervielfachten Nd:YAG-Lasers (Photonenenergie wahlweise 1,16 eV, 2,55 eV oder 3,495 eV, einige ns Pulslänge) mit den Clusteranionen und setzt Elektronen frei. In der anderen Apparatur löst ein Ti:Saphir-Femtosekundenlaser die Elektronen ab. Diese durchfliegen eine Driftstrecke ($l \approx 1,7$ m) bis zu einem Channeltron-Detektor. Aus der dafür benötigten Zeit läßt sich ihre kinetische Energie und damit ihre Bindungsenergie im Clusteranion berechnen. Um eine 4π -Raumwinkelsensitivität in Bezug auf die Austrittsrichtung der Elektronen aus dem Clusteranion zu erhalten, ist das

Elektronenspektrometer als "magnetische Flasche" ausgeführt: Ein stark inhomogenes, flaschenförmiges Magnetfeld sorgt dafür, daß nahezu alle ausgelösten Elektronen zum Detektor gelenkt werden. Einzelheiten dazu finden sich in [KRU 1, HAN 1].

Die Ionengeschwindigkeit ist der Geschwindigkeit der ausgelösten Elektronen vektoriell überlagert. Daher müssen die Ionen zum Detachmentzeitpunkt möglichst langsam sein, um eine Dopplerverbreiterung der Strukturen im Elektronenspektrum zu verhindern. Aus diesem Grund lassen sich die Clusteranionen mit einer gepulsten Bremsoptik in der Ablösezone abbremsen. Da auch die abgelösten Elektronen für eine gute Energieauflösung möglichst langsam sein müssen, liefern niedrigere Photonenenergien des Detachmentlasers besser aufgelöste Spektren. Allerdings lassen sich mit kleineren Photonenenergien nur kleinere Teile des Valenzbandes der Cluster spektroskopieren.

Im Idealfall lassen sich mit unseren Spektrometern Strukturen mit ca. 10 meV Abstand trennen. Das reicht in einigen Fällen aus, um Schwingungsfrequenzen aufzulösen. Die Genauigkeit der absoluten Energieskala beträgt aufgrund von Kontaktpotentialen $\pm 0,1$ eV.

Eine ausführlichere Beschreibung des Elektronenspektrometers findet sich in [HAN 1].

5. Das Femtosekunden-Lasersystem

Die für die fs-zeitaufgelösten Messungen benötigten ultrakurzen Laserimpulse wurden mit einem Ti-Saphir ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$)-Lasersystem erzeugt. Es besteht aus dem eigentlichen Oszillator und einem Verstärker (Abb. 5.1) und liefert etwa 80 fs lange Laserimpulse mit Impulsenergien im mJ-Bereich bei einer Zentralwellenlänge von ungefähr 800 nm (1.5 eV Photonenenergie). Die erzeugten Laserimpulse durchlaufen einen optischen Aufbau aus Frequenzverdopplungskristall, dichroitischen Filter und einstellbarer Verzögerungsstrecke. Es entstehen Paare aus einem Anregimpuls (1.5eV-Photonen) und einem Abfrageimpuls aus 3 eV-Photonen. Der Abfrageimpuls kann gegenüber dem Anregungsimpuls mit einer Genauigkeit von 6.6 fs um bis zu 1.2 ns verzögert werden.

5.1 Das Prinzip der Erzeugung von fs-Laserimpulsen

Ultrakurze Laserimpulse werden durch die Überlagerung vieler longitudinaler Moden in einem Laserresonator erzeugt. Die periodische Pulsstruktur ergibt sich als Fouriertransformierte des Frequenzspektrums $\tilde{E}(\omega)$ der überlagerten Moden:

$$E(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{i(kz - \omega t)} d\omega$$

Dabei ist z die Koordinate entlang der Ausbreitungsrichtung der Wellen.

Je kürzer die erzeugten Laserimpulse sein sollen, desto größer ist die spektrale Breite der zu überlagernden Moden. Aus der Energie-Zeit-Unschärferelation

$$\Delta\nu\Delta t \geq K \approx 1 ,$$

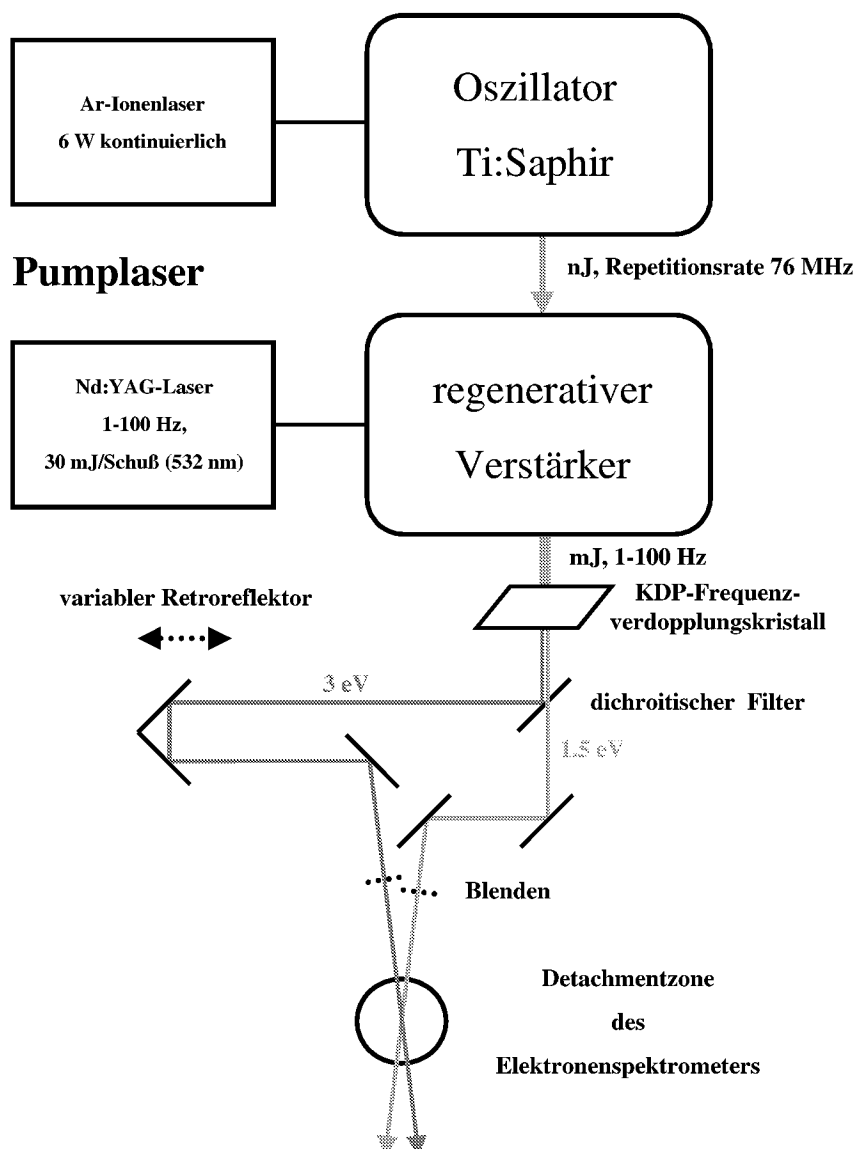


Abb. 5.1: Aufbau des fs-Lasersystems. Die fs-Laserimpulse werden in einem Oszillator (aktives Medium: Ti:Saphir) erzeugt und in einem regenerativen Verstärker von einigen nJ in den mJ-Bereich hinein verstärkt. Die Repetitionsrate nimmt dabei entsprechend vom MHz in den Hz-Bereich hinein ab, so daß die mittlere Leistung etwa konstant bleibt. In einem KDP-Kristall wird ein Teil des Laserlichts frequenzverdoppelt. Der frequenzverdoppelte Anteil dient als Abfrageimpuls. Er wird über einen dichroitischen Filter von der Grundwelle (=Anregungsimpuls) getrennt, durchläuft eine variable Verzögerungsstrecke und wird in der Photoemissionszone des Elektronenspektrometers dem Anregungsimpuls räumlich überlagert. Elektronisch steuerbare Blenden erlauben die Messung von Nur-Anregungsspektren mit abgeblocktem Abfragelaserimpuls und von Nur-Abfragespektren mit abgeblocktem Anregungslaserimpuls. Das ist für die Untergrundkorrektur der Anregungs-Abfrage-Spektren sehr wichtig.

ergibt sich für 80 fs kurze Laserimpulse bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm eine spektrale Mindestbreite von 8 nm (16 meV). K hängt dabei von der Definition der Frequenz- und Zeitunschärfe und von der Impulsform ab. Die benötigte spektrale

Breite erfordert den Einsatz von laseraktiven Medien mit einem breiten Verstärkungsprofil. Der Ti:Saphir-Kristall zeigt Laseraktivität im Bereich von 680nm-1100nm, die spektrale Breite des Lasers wird durch den benutzten Spiegelsatz begrenzt.

Die Phasen der überlagerten Lasermode müssen für die Erzeugung von ultrakurzen Impulsen eine zeitlich konstante Beziehung zueinander aufweisen („Modenkopplung“ oder „Modelocking“). Dieser Phasenbezug wird beim verwendeten Lasersystem durch passive modenselektive Elemente erzwungen, die unerwünschte Moden unter Ausnutzung nichtlinearer optischer Effekte unterdrücken („Kerr-lens mode locking“, „passive Modenkopplung“).

Die dispersiven optischen Elemente im Laserresonator können die benötigte feste Phasenbeziehung zwischen den verschiedenen Lasermode zerstören. Der Grund hierfür ist die positive Gruppengeschwindigkeitsdispersion („GVD“), die die meisten dielektrischen Materialien im sichtbaren und in den angrenzenden Spektralbereichen zeigen. In solchen Materialien nimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit des Lichts mit zunehmender Frequenz ab. Zum Ausgleich der positiven Gruppengeschwindigkeitsdispersion kommt im Resonator ein optisches Element mit negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion zum Einsatz. Dieses besteht im verwendeten Lasersystem aus zwei Prismen, die pro Umlauf jeweils zweifach durchlaufen werden.

In unserem Fall lassen sich die erzeugten Laserimpulse näherungsweise durch einen hyperbolischen Sekans darstellen [COH 1]:

$$I(t) = \operatorname{sech}^2\left(1.76\frac{t}{\tau}\right) .$$

τ steht dabei für die Halbwertsbreite der Intensitätsfunktion.

Genauere Schilderungen der Erzeugung von fs-Laserimpulsen im allgemeinen und im hier beschriebenen System finden sich in [PON 1, PON 2, BEC 1, COH 1, SHA 1].

5.2 Die Verstärkung von fs-Laserimpulsen

Um trotz der geringen Dichte der Clusteranionen in der Wechselwirkungszone (10^2 - 10^4 cm^{-3} [GAN 6]) genügend Photoelektronen emittieren zu können, müssen die aus dem Laseroszillator stammenden fs-Impulse aus dem nJ-Bereich in den mJ-Bereich hinein verstärkt werden. Dafür wird ein regenerativer Ti:Saphir-Verstärker eingesetzt, der mit der zweiten Harmonischen eines gepulsten Nd:YAG-Lasers (532 nm) gepumpt wird.

Vor der Verstärkung wird der Impuls zeitlich gestreckt, da wegen der kurzen Impulslänge andernfalls Energiedichten auftreten, die die Zerstörschwelle des laseraktiven Mediums überschreiten ($>10 \text{ GW/cm}^2$). In einem 80 fs langen Impuls mit einer Energie von 1 mJ wird beispielsweise bei einem Strahlquerschnitt von 10 mm^2 eine Spitzenintensität von 100 GW/cm^2 erreicht. Für die zeitliche Streckung wird eine Anordnung mit einem Gitter und Spiegeln eingesetzt, in der der vom Licht zurückzulegende optische Weg mit der Frequenz abnimmt. Die langwelligeren Spektralanteile durchlaufen die Anordnung also schneller als diejenigen kürzerer Wellenlänge. Auf diese Weise wird ein auf die 10000fache Impulslänge gestreckter Impuls mit rotem Anfang und blauen Ende erzeugt, der sich ohne Gefahr für das aktive Medium verstärken lässt. In der Akustik klingt ein derartiger Impuls wie Vogelgezwitscher. Deshalb wird ein solcher Impuls als „Chirped Pulse“ bezeichnet (daher auch der Name des Verstärkers: „Chirped-Pulse-Amplifier“).

Der gestreckte fs-Laserimpuls wird als Ziehimpuls in den Resonator des regenerativen Verstärkers eingekoppelt. Er durchläuft den gepumpten Ti:Saphir-Kristall ungefähr zwanzig Mal und wird dabei um den Faktor 10^6 verstärkt.

Nach der Verstärkung wird die zeitliche Streckung in einem Kompressor rückgängig gemacht.

5.3 Anregungs- und Abfrageimpuls

Die aus dem Verstärker ausgekoppelten Laserimpulse der Photonenenergie 1.5 eV durchlaufen einen KaliumDihydrogenPhosphat(KDP)-Kristall (Abb. 5.1), wo durch Frequenzverdopplung 3 eV-Photonen erzeugt werden [BEC 3, WEB 1]. In einem dichroitischen Strahlteiler werden die 1.5 eV- und die 3 eV- Photonen getrennt und gelangen auf unterschiedlich langen Wegen in die Photoemissionszone des Elektronenspektrometers. Dort kreuzen sich die Wege der beiden Impulse unter einem

kleinen Winkel. Der Weg des als Abfrageimpuls verwendeten 3 eV-Laserimpulses führt über einen mikrometergenau einstellbaren Retroreflektor und ist über einen Bereich von 200 mm einstellbar. Auf diese Weise kann der Abfrageimpuls gegenüber dem 1.5 eV-Anregungsimpuls in 6.7 fs-Schritten um bis zu 1.16 ns kontrolliert verzögert werden. Durch Verrücken des Lineartisches, der den Retroreflektor trägt, lassen sich darüberhinaus für ps-zeitaufgelöste Messungen Verzögerungszeiten bis zu ungefähr 3.6 ns erreichen. In diesem Fall kann der zeitliche Versatz zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls aber nur noch mit einer Genauigkeit von ungefähr 5 ps eingestellt werden. Nach dieser Methode wurden Messungen an $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ durchgeführt, um nach langsamen Zerfallsprozessen zu suchen.

5.4 Messung der Impulsform

Die Halbwertsbreite der fs-Laserimpulse läßt sich nach einem Verfahren messen, das als „Einzelschuß-Autokorrelation“ bezeichnet wird [BRU 1]. Der Laserimpuls wird dabei in einem Teleskop räumlich aufgeweitet und in zwei gleich intensive Teilimpulse aufgespalten [PON 1]. Diese werden in einem optisch nichtlinearen Kristall unter einem kleinen Winkel wieder überlagert (Abb. 5.2). Dabei wird in Richtung der Winkelhalbierenden das Summenfrequenzsignal erzeugt, das mit einer CCD-Zeile orts aufgelöst aufgenommen wird.

Die Intensität des Summenfrequenzsignals ist proportional dem Produkt der Teilimpulsintensitäten. Daher gibt die räumliche Struktur des frequenzverdoppelten Signals die Faltung der zeitlichen Impulsstruktur mit sich selbst wieder (Abb. 5.2):

$$I(r) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I(t) \cdot I(t - a \cdot r) dt.$$

Der Zusammenhang von Orts- und Zeitkoordinate wird hierbei durch den kreuzungswinkelabhängigen Parameter a beschrieben.

Aus der räumlichen Halbwertsbreite des Autokorrelationssignals läßt sich bei bekannter Impulsform direkt die zeitliche Halbwertsbreite des Laserimpulses bestimmen. Für sech²-förmige Impulse ist der Umrechnungsfaktor 0,648 [SIE 1].

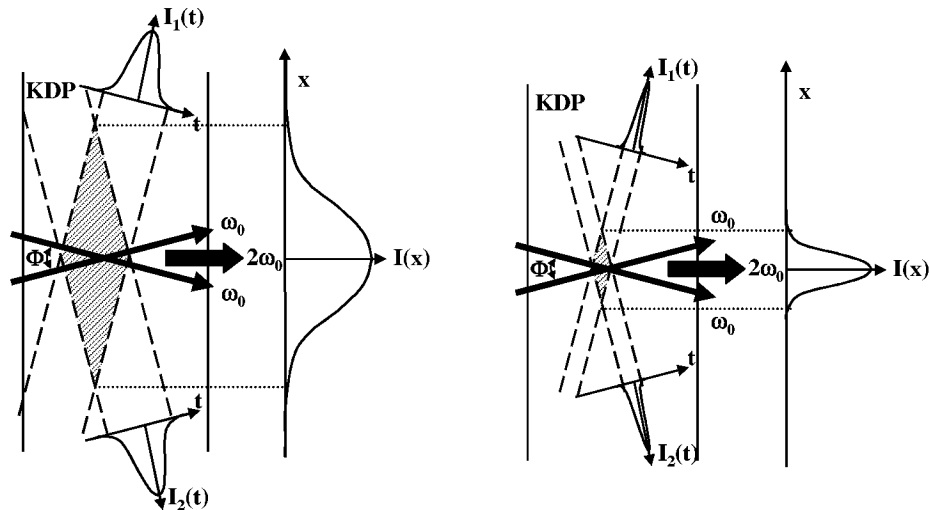


Abb. 5.2: Bestimmung der Impulsform im Einzelschußautokorrelator. Der Impuls wird in zwei gleich intensive Teilimpulse aufgespalten, die in einem KDP-Kristall unter einem kleinen Winkel überlagert werden. Dabei wird in Richtung der Winkelhalbierenden das Summenfrequenzsignal erzeugt, das mit einer CCD-Zeile aufgenommen wird. Die Intensität des Summenfrequenzsignals ist proportional dem Produkt der Impulsintensitäten. Daher entsteht es in dem Bereich des KDP-Kristalls, in dem die Intensitäten beider Teilimpulse hoch sind. Das ist in der Abbildung beispielhaft für einen längeren Laserimpuls (links) und einen kürzeren Laserimpuls (rechts) dargestellt. Der Bereich des KDP-Kristalls, in dem zu einem gegebenen Zeitpunkt die Intensitäten beider Teilimpulse hoch sind, ist jeweils schraffiert. Die räumliche Struktur des Summenfrequenzsignals gibt die Faltung der zeitlichen Impulsstruktur mit sich selbst wieder: Je größer die zeitliche Weite des Laserimpulses ist, desto breiter ist der Bereich auf der CCD-Zeile, der durch das Summenfrequenzsignal ausgeleuchtet wird. Die räumliche Struktur des Summenfrequenzsignals auf der CCD-Zeile ist in jedem Teilbild rechts dargestellt.

5.5 Bestimmung des Zeitnullpunktes

Die Bestimmung des Nullpunktes für die Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls erfordert eine mikrometergenaue Anpassung der optischen Wege der beiden Impulse.

Diese ist auf geometrischem Wege nicht zu erreichen. Daher muß das gleichzeitige Eintreffen der beiden Impulse detektiert werden. Im Fall von Zwei-Farben-Experimenten (unterschiedliche Photonenenergie im Anregungs- und Abfrageimpuls wie in den beschriebenen Experimenten) kann der optische Kerreffekt [SIE 1] an dem Quarzfenster des Elektronenspektrometers ausgenutzt werden:

Die senkrecht zueinander polarisierten Anregungs- und Abfrageimpulse werden an der Vakuumseite des Austrittsfensters des Elektronenspektrometers zum räumlichen Überlapp gebracht. Die Intensität des 3 eV-Impulses wird mit einer Photodiode

beobachtet. Ein Polarisationsfilter vor der Diode wird so eingestellt, daß es den 3 eV-Impuls bei abgeblocktem 1.5 eV-Impuls unterdrückt. Treffen nun der 1.5 eV- und der 3 eV-Laserimpuls gleichzeitig die Überlappzone in der Quarzscheibe, so dreht der rote 1.5 eV-Impuls aufgrund des optischen Kerreffektes die Polarisationssebene des blauen 3 eV-Impulses („polarisation gating“) [SIE 1]: Die Photodiode zeigt dann ein Signal. Auf diese Weise ist es möglich, durch langsame Variation der Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls bei gleichzeitiger Beobachtung des Diodensignals den Zeitnullpunkt zu finden.

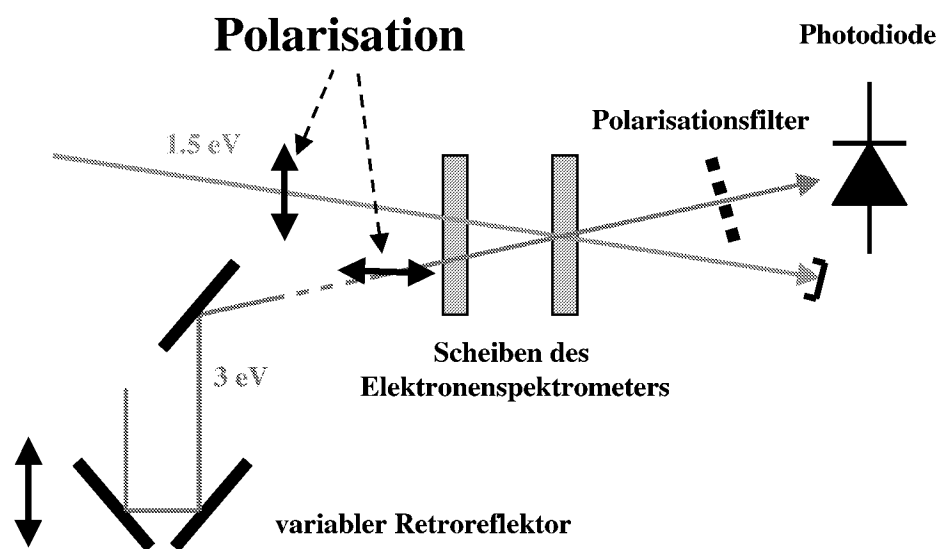


Abb. 5.3: Prinzip der Nullpunktsbestimmung mit dem optischen Kerreffekt. Der 1.5 eV-Impuls und der 3 eV-Impuls sind senkrecht zueinander polarisiert. Treffen sie gleichzeitig an der hinteren Quarzscheibe des Elektronenspektrometers ein, so dreht der 1.5 eV-Impuls die Polarisationssebene des 3 eV-Impulses durch den optischen Kerr-Effekt. Von der Photodiode wird dann ein Signal registriert. Der Nullpunkt der Verzögerung zwischen 1.5 eV-Impuls und 3 eV-Impuls wird durch langsames Verschieben des Retroreflektors unter Beobachtung des Diodensignals gesucht.

6. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie an Metall-Cluster-Adsorbaten

Cluster-Adsorbat-Systeme wurden im Rahmen dieser Arbeit mit der Technik der Zwei-Photonen-Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Es war möglich, mit dem Anregungslaserimpuls Adsorbatmoleküle von den metallischen Kernen abzulösen und den Desorptionsprozeß mit Femtosekunden-Zeitauflösung zu beobachten. Die Relaxation des angeregten Elektronensystems und der Energieübertrag von den Elektronen in das Schwingungssystem konnten zeitaufgelöst verfolgt werden.

Der Schwerpunkt der Messungen lag auf der Untersuchung von kleinen Übergangsmetallclusteranionen (Pt_n^- , Au_n^-) an die CO- oder N_2 -Moleküle adsorbiert wurden.

Platin-Adsorbat-Cluster sind wichtige Modellsysteme für das Verständnis von heterogenen Katalysatoren. Platincluster können die Oxidation von CO zu CO_2 katalysieren [HEI 1, SHI 1]. Die offene d-Schale des Platin und die daraus resultierende hohe Zustandsdichte lassen schnelle Relaxationseffekte in Pt-CO-Systemen erwarten [PON 1, PON 2].

Auch für kleine Goldpartikel wurde in den letzten Jahren eine bemerkenswerte katalytische Aktivität festgestellt [SAN 1, HAR 2, SAK 1, VAL 1]. Im Unterschied zu Au-Oberflächen, welche keine große chemische Affinität zu CO zeigen, adsorbieren kleine Au-Cluster CO. Ein Vergleich von Gold-Adsorbat-Clustern mit reagierten Platinclustern läßt wegen der abgeschlossenen d-Schale des Goldes Rückschlüsse auf die Rolle der d-Orbitale bei den Adsorptions- und Dissoziationsprozessen zu.

N_2 ist isoelektronisch mit CO. Daher bietet ein Vergleich von Platin- N_2 -Clustern mit Platin-CO-Clustern die Möglichkeit, Informationen über den Einfluß des Adsorbates selbst abzuleiten.

Von den untersuchten Clusteradsorbaten zeigen Au_2CO^- , $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ und Pt_2N_2^- durch einen 1.5 eV-Anregungsimpuls induzierte zeitliche Entwicklungen im angeregten Elektronen- und Schwingungssystem (siehe Kapitel 6.2 bis 6.5), die erstmals direkt in

den Photoelektronenspektren von Cluster-Adsorbat-Systemen verfolgt werden konnten. Die CO-Desorption von Au_2CO^- hat ein reines Metaldimeranion als Reaktionsprodukt. Sie bildet in diesem Sinne ein Modellsystem für den Übergang von einer adsorbatbedeckten zu einer unbedeckten Metalloberfläche. Das dissoziierende System und das nach der Desorption zurückbleibende Fragment unterscheiden sich stark, entsprechend ist die Desorption an sehr deutlichen Veränderungen in den Elektronenspektren zu erkennen. Die CO-Desorption aus dem System $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ dagegen hinterläßt ein Reaktionsprodukt, das sich nicht so stark von dem dissoziierenden System unterscheidet. Diesen Prozeß kann man als Modell für eine teilweise CO-Desorption von einer bedeckten Oberfläche ansehen. Zur Photodissoziation von Pt_2N_2^- tragen unterschiedliche Zerfallskanäle bei.

6.1 Massenspektren

Typische Massenspektren der reinen und der mit CO- bzw. N_2 -Molekülen reagierten Au_n^- - und Pt_n^- -Clusteranionen sind in Abb. 6.1 dargestellt.

Für reine Goldcluster sind unter den hier gewählten Bedingungen Cluster bis zum Tetramer zu erkennen (Abb. 6.1 oben). Durch die Zugabe von CO werden die Carbonylcluster Au_2CO^- , $\text{Au}_2(\text{CO})_2^-$ und Au_3CO^- gebildet. Diese scheinen besonders stabil zu sein. Eigene Dichtefunktional-Rechnungen (siehe Kap. 6.2) zeigen, daß das CO-Molekül beim Au_2CO^- terminal an ein Au-Atom gebunden ist. Für das $\text{Au}_2(\text{CO})_2^-$ ist die lineare Struktur OC-Au-Au-CO mit einem an jedes Au-Atom gebundenen CO-Molekül naheliegend. Die größeren Cluster-Adsorbat-Systeme treten nur in geringen Intensitäten auf.

Während reine Goldmonomere Au_1^- und Dimere Au_2^- auch noch unter CO-Zugabe im Spektrum zu erkennen sind, reagieren die größeren Au-Cluster nahezu quantitativ zu den entsprechenden Carbonylverbindungen. Unter den gewählten Quellenbedingungen wird eine Sättigung der Cluster mit CO erreicht. Das Golddimer lagert maximal zwei, das Tetramer maximal vier CO-Moleküle an. Das Monomer reagiert gar nicht, und für das Trimer fällt die hohe Intensität des Monocarbonyls auf, die auf eine besondere Stabilität des Au_3CO^- hinweist. Auch die Platinclusteranionen werden unter den gewählten Quellenbedingungen mit CO abgesättigt (Abb. 6.1 Mitte). Bis auf das Monomer verschwinden alle reinen Cluster. Als gesättigte Systeme treten $\text{Pt}(\text{CO})_3^-$, $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$, $\text{Pt}_3(\text{CO})_6^-$, $\text{Pt}_4(\text{CO})_8^-$ auf. Dieses steht im Einklang mit früheren massenspektroskopischen

Untersuchungen von Ervin und Mitarbeitern [HIN 1, REN 1] sowie von Eberhardt und Mitarbeitern [GAN 4, SCH 3] (für $\text{Pt}_m(\text{CO})_n^-$, $m \geq 2$). Ervin *et al.* erklären die Sättigungsgrenzen mit Hilfe von Elektronenabzählregeln bei der Besetzung von Orbitalen und leiten auf dieser Grundlage Geometrievorschlge fur Platincluster ab. Sie postulieren beispielsweise eine Dreiecksstruktur fur das Trimer, eine „Schmetterlingsstruktur“ (zwei Dreiecke mit einer gemeinsamen Kante) fur das Tetramer und eine quadratische Pyramide bzw. einen Tetraeder mit einem in einer

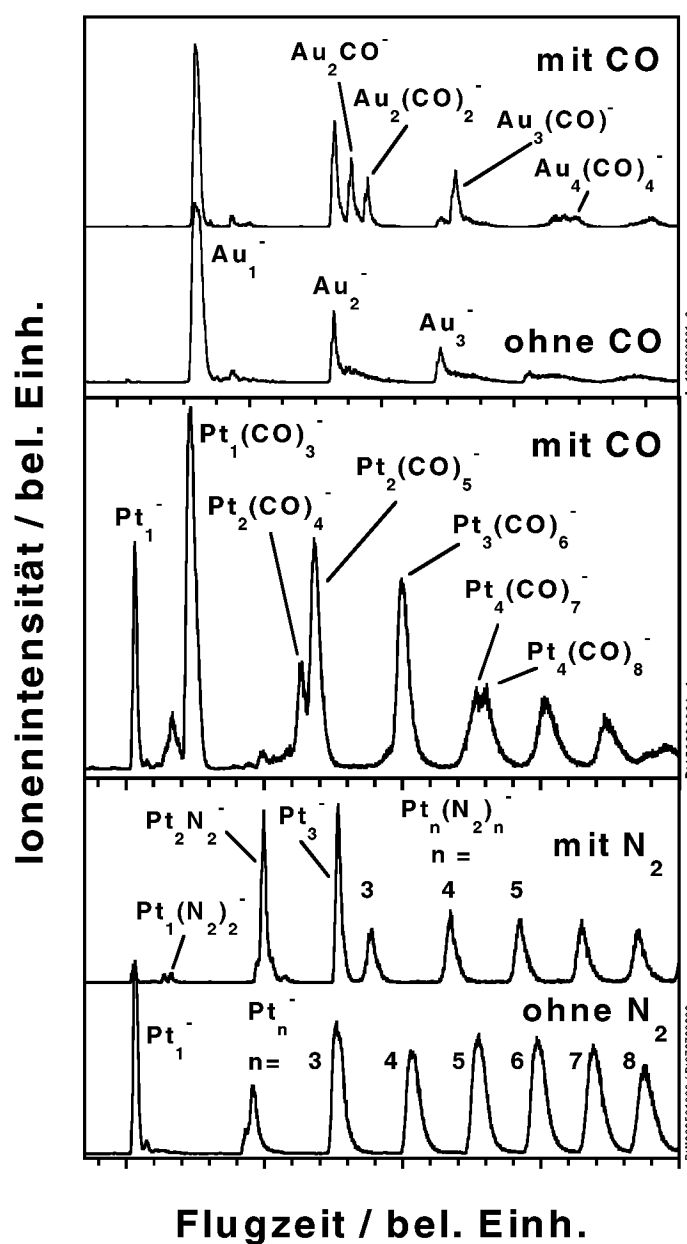


Abb. 6.1: Flugzeit-Massenspektren von reinen und mit Adsorbatmolekulen belegten Metallclusteranionen.

Brückenposition über einer Kante gebundenen weiteren Atom als Struktur des Pentamers. Es soll an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen werden, daß den Elektronenabzählregeln ein Modell der Cluster-Adsorbat-Systeme zugrunde liegt, das wahrscheinlich allzu stark vereinfacht ist (siehe Kap. 2.1 und [GAN 4]).

Unter Stickstoffzugabe bilden sich das Platindimer mit einem einzigen adsorbierten Stickstoffmolekül (Pt_2N_2) sowie die gesättigten Cluster $\text{Pt}(\text{N}_2)_2$ und $\text{Pt}_n(\text{N}_2)_n$ mit $n = 3, 4, 5$. Dieses macht eine rein terminale Absättigung der größeren Cluster mit $n > 2$ wahrscheinlich, wobei jedes Metallatom genau einen Liganden bindet. Das Platindimer adsorbiert dagegen nur ein N_2 -Molekül. Möglicherweise liegt in diesem Fall eine dissoziative Bindung vor (siehe Kap. 6.5). Für die größeren Cluster $\text{Pt}_m(\text{N}_2)_n$ mit $m \geq 6$ wird in Einklang mit früheren Messungen von Ervin *et al.* von einer Sättigung durch $n = (m-1)$ N_2 -Moleküle ausgegangen.

Obwohl N_2 dieselbe Anzahl von Elektronen besitzt wie CO und zudem von ähnlicher Größe ist, werden Platincluster durch viel weniger Stickstoffmoleküle gesättigt. Das HOMO des heteronuklearen CO-Moleküls ist auf der Seite des C-Atoms sehr ausgedehnt. Es überlappt gut mit den Metallorbitalen und begünstigt auf diese Weise eine starke σ -Hinbindung mit einem Übertrag negativer Ladung in Metallorbitale. Dies ist auch der Grund dafür, daß das CO-Molekül mit dem Kohlenstoffatom an Metalle bindet. In der Chemie wird die Bereitschaft des Kohlenstoffatoms, Elektronen abzugeben, als „erhöhte Basizität“ bezeichnet. Im Gegensatz zum CO sind die einzelnen Stickstoffatome im homonuklearen N_2 äquivalent. Außerdem ist die π -Rückbindung bei der Adsorption von N_2 weniger effektiv als bei der Adsorption von CO, weil die π^* -Orbitale im N_2 höher liegen [HIN 2]. Bei der Adsorption von CO ist die verstärkte Besetzung zweifach koordinierter Brücken-Positionen (bridge) in den Carbonylclustern möglich, wie von Ervin *et al.* berichtet [HIN 2]. Dem N_2 stehen dagegen vornehmlich nur terminale Bindungsplätze zur Verfügung.

Für die Metall-CO-Cluster legen sowohl die bisherigen massen- und elektronenspektroskopischen Untersuchungen⁴ und quantenmechanischen Rechnungen [HIN 1, HIN 2, REN 1, COX 1, PAR 1, GAN 4, SCH 3, GRÖ 1, ROS 2, BLO 1] als auch die folgenden Ergebnisse der zeitaufgelösten Anregungs-Abfrage-Experimente eine nichtdissoziative Anlagerung der Adsorbate nahe.

⁴Die massenspektroskopischen Untersuchungen lassen dabei nur dann direkte Schlüsse auf eine Dissoziation zu, wenn ein Atom den Cluster verläßt. Das muß nicht immer der Fall sein.

6.2 Zeitaufgelöste Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren: Die Meß- und Auswerteprozedur

Bei der zeitaufgelösten Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektroskopie werden die Cluster-Adsorbat-Systeme durch 1.5 eV-Photonen angeregt. Nach einer Verzögerungszeit τ wird mit 3 eV-Photonen ein Photoelektronenspektrum aufgenommen. Dieser Vorgang wird für viele Verzögerungszeiten τ wiederholt. Man kann so die Veränderungen der Photoelektronenspektren des angeregten Cluster-Adsorbat-Systems zeitaufgelöst verfolgen und erhält damit ein Abbild der Entwicklung des Elektronensystems. Wird das Cluster-Adsorbat-System durch das 1.5 eV-Photon zerstört, so können sich die Dissoziationsprodukte durch charakteristische Strukturen in den 3 eV-Photoelektronenspektren verraten.

Bei der Messung von Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren durchlaufen also immer zwei Laserimpulse (ein 1.5 eV-Anregungs- und ein 3 eV-Abfragelaserimpuls) das Clusterensemble. Es sollen Elektronen aus Cluster-Adsorbat-Systemen gemessen werden, die vorher durch ein 1.5 eV-Photon angeregt wurden. Es tritt jedoch fast immer auch ein Untergrund durch Photoemission mit dem 1.5 eV-Laserimpuls auf. Dieser ist zum Teil auf Ein-, zum Teil auf Mehrphotonenemission zurückzuführen. Des weiteren werden durch den 3 eV-Laserimpuls auch Elektronen aus solchen Cluster-Adsorbat-Systemen herausgelöst, die vorher kein 1.5 eV-Photon absorbiert haben und sich noch in ihrem Grundzustand befinden. Diese beiden Beiträge zum Untergrund müssen von den gemessenen Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren abgezogen werden. Deshalb werden in jedem Messzyklus mehrere Photoelektronenspektren aufgenommen, wie in Abb. 6.2 am Beispiel von Spektren des Au_2CO^+ gezeigt wird: Neben dem Anregungs-Abfragespektrum (Abb. 6.2 c)) werden auch das Spektrum durch den 1.5 eV-Anregungsimpuls alleine bei geblocktem 3 eV-Laserimpuls (Abb. 6.2 a)) und das Spektrum durch den 3 eV-Abfrageimpuls alleine bei geblocktem 1.5 eV-Anregungsimpuls (Abb. 6.2 b)) gemessen. Auf das in Abb. 6.2 d) dargestellte geglättete und teilweise untergrundkorrogierte Anregungs-Abfrage-Spektrum wird später eingegangen.

Die Messung der drei Spektren wird mit zwei elektromechanischen Blenden realisiert, die in den Strahlengang der Anregungsimpulse bzw. in den der Abfrageimpulse eingebracht sind und elektronisch gesteuert werden (siehe Abb. 5.1). Bei jeder Messung wird zunächst 10 Sekunden lang ein Anregungs-Abfrage-Spektrum aufgenommen, wobei

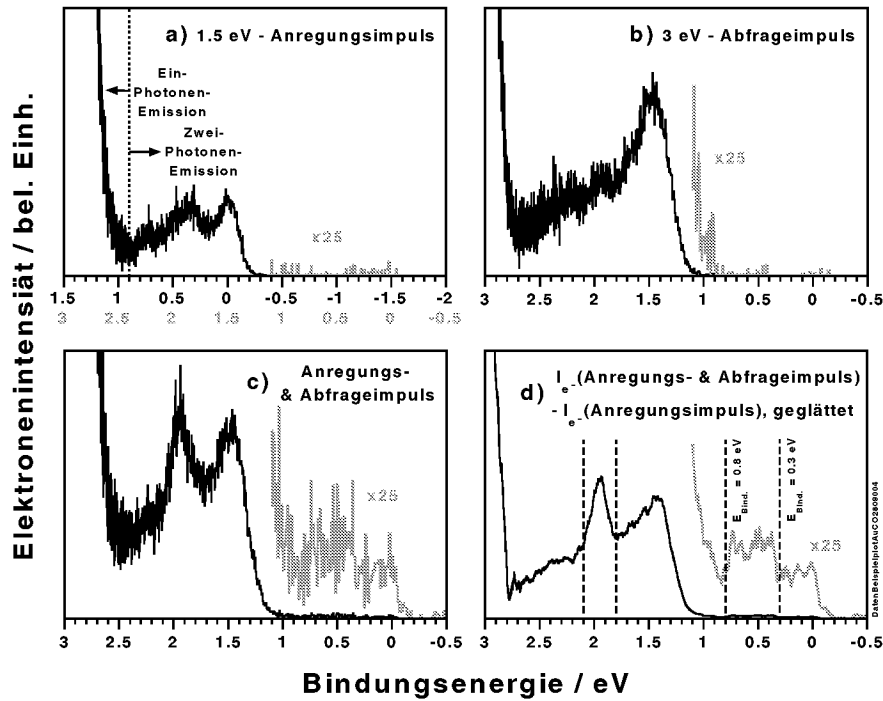


Abb. 6.2: Photoelektronenspektren von Au_2CO^+ , wie sie mit dem 1.5 eV-Anregungslaserimpuls alleine (a), dem 3.0 eV-Abfragelaserimpuls alleine (b) und mit beiden Impulsen hintereinander (c, Verzögerungszeit: 190 fs) gemessen wurden. In Abb. d) ist das geglättete und teilweise untergrundkorrigierte Anregungs-Abfragespektrum, von dem das Anregungsspektrum abgezogen wurde, dargestellt. Die durch den Anregungsimpuls induzierte Desorption des CO führt zum Auftreten des Au_2^+ -Peaks bei 1.95 eV Bindungsenergie im Anregungs-Abfrage-Spektrum. Die Photoemission aus Zuständen mit weniger als 0.8 eV Bindungsenergie ist auf die vorangehende Anregung des Elektronensystems mit 1.5 eV-Photonen zurückzuführen.

Die schwarz gedruckten Energieskalen unter den Spektren geben die Bindungsenergien der Elektronen an. Wegen $E_{\text{Bind.}} = h\nu - E_{\text{kin}}$ (siehe Abb. 6.2) berechneten sich die Bindungsenergien der Elektronen im Nur-Anregungsspektrum ($h\nu = 1.5 \text{ eV}$) gemäß

$$E_{\text{Bind.}} = 1.5 \text{ eV} - E_{\text{kin}}$$

aus ihren kinetischen Energien. Die Bindungsenergien in den Nur-Abfrage-Spektren und den Anregungs-Abfrage-Spektren werden nach

$$E_{\text{Bind.}} = 3 \text{ eV} - E_{\text{kin}}$$

ermittelt, da die Photonenenergie hier $h\nu = 3 \text{ eV}$ beträgt. Dabei werden die Bindungsenergien der Elektronen aus der direkten Photoemission durch den Nur-Anregungslaserimpuls, die als Untergrund zu den Anregungs-Abfragespektren beitragen, automatisch ebenfalls nach dieser Formel mit $h\nu = 3 \text{ eV}$ berechnet, obwohl diese Elektronen aus der Photoemission mit 1.5 eV-Photonen stammen. Die Energieskala, die sich bei dieser Umrechnung unter Annahme von 3 eV-Photonen ergibt, ist gegenüber der richtigen Energieskala um 1.5 eV verschoben. Sie ist in Abb. 6.2 a) in Grau angegeben. Beim Abziehen des Untergrundes im Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektrum muß diese Energieskala verwendet werden.

Die Photoemission aus Zuständen mit negativer Bindungsenergie ist auf Elektronen zurückzuführen, die durch den Anregungslaserimpuls in diese Zustände angehoben werden und unmittelbar danach ein 3 eV-Photon absorbieren.

beide Blenden geöffnet sind. Dann wird 10 Sekunden lang bei geschlossener Blende im Strahlengang des Anregungslaserimpulses ein Nur-Abfragespektrum gemessen, dann bei geschlossener Blende im Strahlengang des Abfragelaserimpulses und wieder geöffnete Blende im anderen Strahlengang ein Nur-Anregungsspektrum. Anschließend fängt der Zyklus mit zwei geöffneten Blenden wieder von vorne an. In der Regel werden 60 bis 180 solcher Meßzyklen durchlaufen, bis die Statistik in den Photoelektronenspektren ausreicht. Das entspricht Meßzeiten von einer halben Stunde bis zu eineinhalb Stunden. Das Anregungs-Abfrage-Spektrum, das Nur-Abfrage-Spektrum und das Nur-Anregungsspektrum werden in unterschiedlichen Datensätzen abgespeichert (siehe Abb. 6.2).

Die schwarz gedruckten Energieskalen unter den Spektren in Abb. 6.2 geben die Bindungsenergien der Elektronen an. Diese berechnen sich wegen $E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{Bind.}}$ (siehe Abb. 6.3) gemäß

$$E_{\text{Bind.}} = h\nu - E_{\text{kin}}$$

aus der Energie des Detachmentphotons und der gemessenen kinetischen Energie der Photoelektronen. Das Nur-Anregungsphotoelektronenspektrum wird mit Photonen der Energie $h\nu = 1.5 \text{ eV}$ gemessen, für die anderen Spektren gilt $h\nu = 3 \text{ eV}$. Bei der Berechnung der Bindungsenergien in den Anregungs-Abfragespektren tritt ein Problem

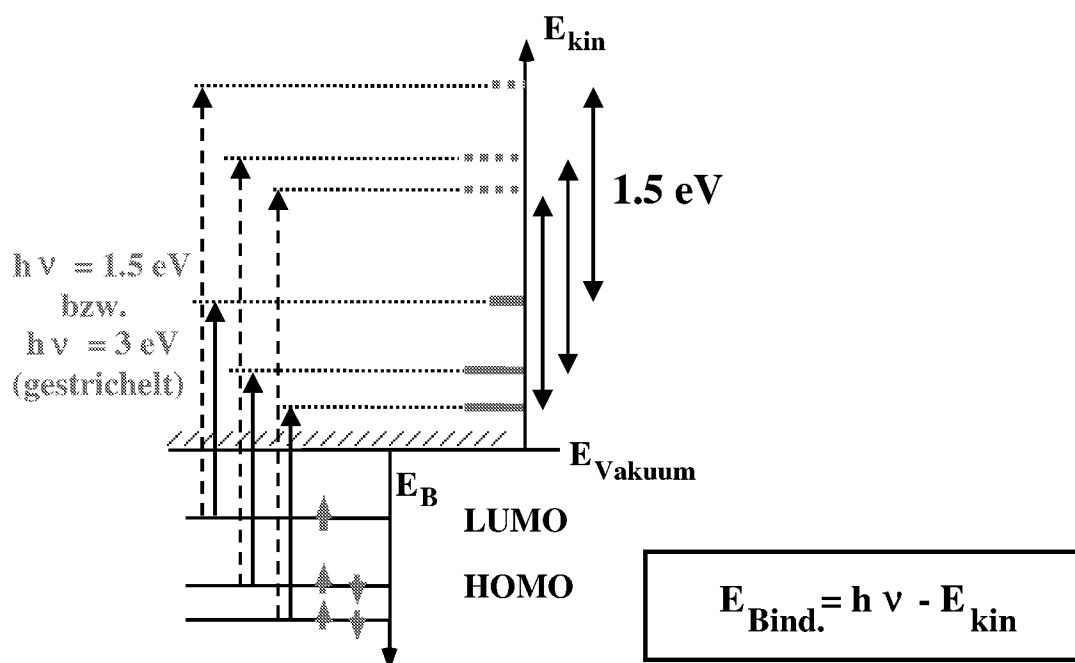


Abb. 6.3: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie. Die Linien in den mit 1.5 eV-Photonen (durchgezogenen Pfeile) bzw. 3 eV-Photonen (gestrichelte Pfeile) gemessenen Spektren sind um 1.5 eV gegeneinander verschoben.

auf: Die Bindungsenergien der Elektronen aus der direkten Photoemission durch den Nur-Anregungslaserimpuls, die als Untergrund zu den Anregungs-Abfragespektren beitragen, werden automatisch ebenfalls nach dieser Formel mit $h\nu = 3 \text{ eV}$ berechnet, obwohl diese Elektronen aus der Photoemission mit 1.5 eV -Photonen stammen. Die Energieskala, die sich bei dieser Umrechnung unter Annahme von 3 eV -Photonen ergibt, ist gegenüber der richtigen Energieskala um 1.5 eV verschoben. Sie ist in Abb. 6.2 a) in Grau angegeben. Beim Abziehen des Untergrundes im Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektrum muß diese Energieskala verwendet werden.

Mit Hilfe der gemessenen Nur-Anregungs- und Nur-Abfragespektren ist eine Untergrundkorrektur der Anregungs-Abfragespektren möglich: Ist die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls größer als die Impulsbreite, so gibt es keine Überschneidung der beiden Impulse. In diesem Fall entspricht der Untergrund in den Anregungs-Abfrage-Spektren durch die Photoemission im Anregungsimpuls genau dem Nur-Anregungs-Spektrum. Zur Korrektur dieses Untergrundes muß also das Nur-Anregungs-Spektrum vom Anregungs-Abfrage-Spektrum abgezogen werden.

Dagegen darf zur Korrektur der Photoemission aus nicht angeregten Cluster-Adsorbat-Systemen durch den Abfrageimpuls nur ein Anteil des Nur-Abfragespektrums vom Anregungs-Abfragespektrum abgezogen werden. Das Nur-Abfragespektrum beruht in einem solchen Fall nämlich auf der Photoemission aus **allen** Cluster-Adsorbat-Systemen, der Untergrund im Anregungs-Abfragespektrum nur auf Photoemission aus den Systemen, die kein 1.5 eV -Photon absorbiert haben. Welcher Anteil des Nur-Abfragespektrums vom Anregungs-Abfragespektrum abgezogen werden muß, läßt sich oft schwer abschätzen, weil nicht bekannt ist, wie viele der Cluster-Adsorbat-Systeme ein 1.5 eV -Photon absorbieren. Daher werden in dieser Arbeit oft Spektren angegeben, von denen nur der Untergrund durch den Anregungslaserimpuls abgezogen wurde. Auch solche Spektren lassen weitgehende Aussagen über die Dynamik angeregter Cluster-Adsorbat-Systeme zu.

Für kürzere Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls ist die angegebene Verfahrensweise zur Behandlung der Untergründe nicht ganz korrekt. Das spielt bei der Auswertung der Daten in dieser Arbeit aber kaum eine Rolle: Die relevanten Veränderungen finden in Bindungsenergiebereichen statt, zu denen kein Untergrund beiträgt, oder sie laufen auf Zeitskalen ab, die erheblich länger sind als die Breite der Laserimpulse.

Auf Einzelheiten der Untergrundkorrektur wird bei der Diskussion der betreffenden Messungen näher eingegangen.

Die Intensitäten der Anregungslaserimpulse und der Abfragelaserimpulse können von Messung zu Messung schwanken. Außerdem wurden verschiedene Spektren mit verschiedenen Meßzeiten aufgenommen. Aus diesen Gründen werden die gemessenen Photoelektronenspektren bei der numerischen Auswertung durch die Elektronenintensität im jeweiligen Nur-Abfrage-Spektrum geteilt. Diese ist näherungsweise proportional zur Intensität des Abfragelaserimpulses und zur Meßzeit, daher entspricht die Division einer Normierung auf gleiche Intensitäten der Abfragelaserimpulse und gleiche Meßzeiten. Unterschiedliche Intensitäten der Anregungslaserimpulse und eventuelle Schwankungen der Intensitäten im Verlauf einer Messung können nicht korrigiert werden. Sie gehen in die Streuung der Meßpunkte ein.

6.3 Zeitaufgelöste Messungen an Au_2CO^+

In diesem Abschnitt werden die zeitaufgelösten Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren von Au_2CO^+ präsentiert und diskutiert. Wie im vorigen Abschnitt 6.2 schon erläutert wurde, zeigt Abb. 6.2 beispielhaft für eine Verzögerungszeit von 190 fs die in einem Messzyklus aufgenommenen Spektren:

1. Das mit abgeblocktem Abfragelaser gemessene Photoelektronenspektrum durch den Anregungsimpuls.
2. Das mit abgeblocktem Anregungslaser gemessene Abfragespektrum.
3. Das Anregungs-Abfrage-Spektrum.

Zusätzlich ist

4. das geglättete Anregungs-Abfragespektrum, von dem das Anregungsspektrum abgezogen wurde,
- gezeigt. In Abb. 6.4 sind die Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragelaserimpuls dargestellt.

Im Unterschied zu den reinen Anregungs- und Abfragespektren tritt in den zeitaufgelösten Spektren ein Peak bei 1.95 eV auf. Zusätzlich sind in den

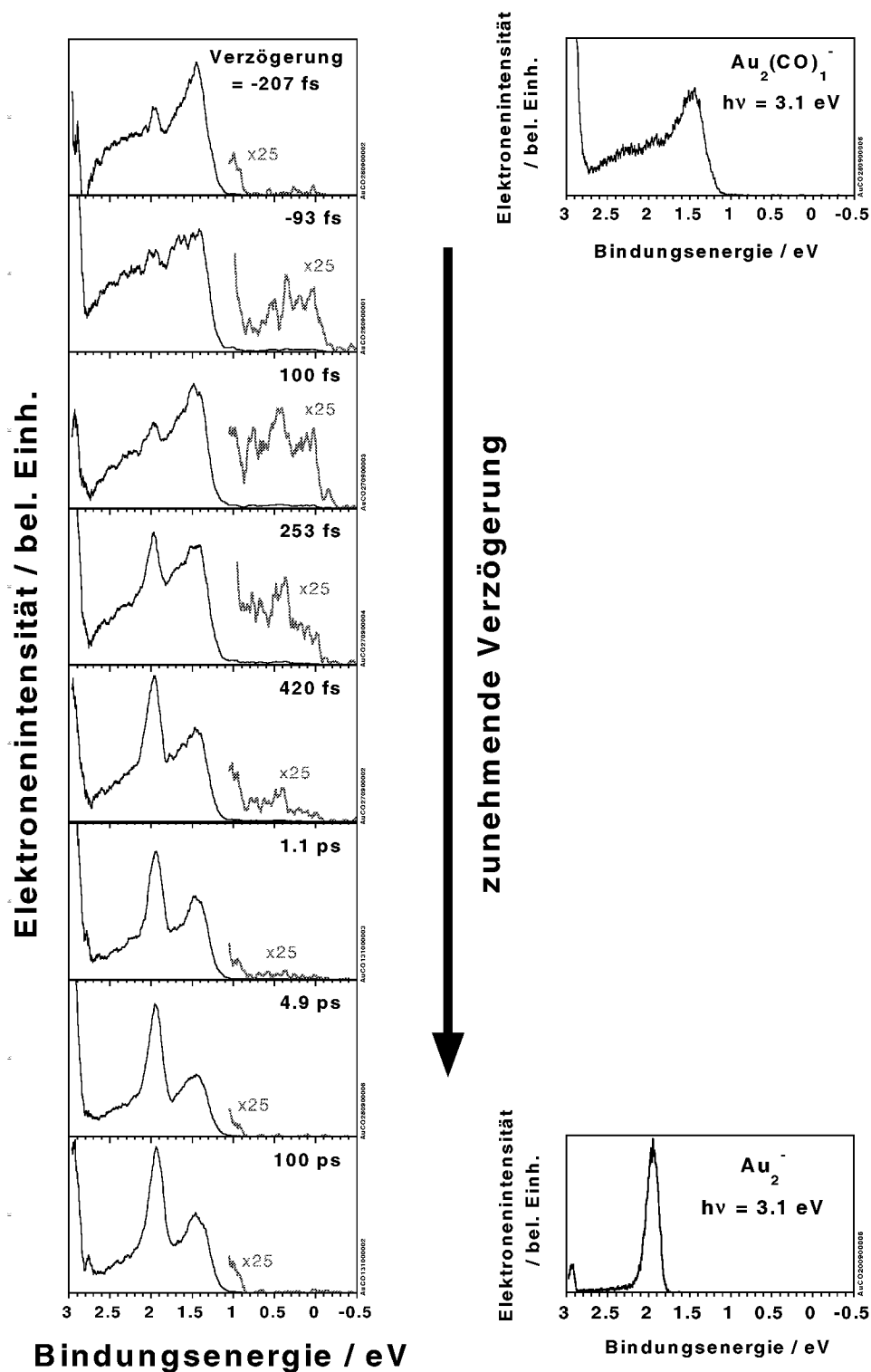
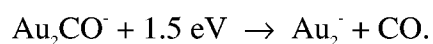


Abb. 6.4 : Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren von Au_2CO^- bei verschiedenen Verzögerungszeiten (links). Zum Vergleich sind nicht-zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Au_2CO^- und Au_2^- (Einzelimpuls, 3.1 eV Photonenenergie, rechts) dargestellt.

zeitaufgelösten Spektren Elektronen mit einer Bindungsenergie < 0.8 eV auffällig. (siehe Vergrößerung x25). Diese Peaks sind eindeutig auf 2-Photonen Photoemission zurückzuführen und enthalten die Information über die zeitliche Entwicklung der angeregten Zustände. Die Peaks verändern sich mit zunehmender Verzögerungszeit (Abb. 6.4). Die Photoemission aus Zuständen mit negativer Bindungsenergie ist möglich, weil die Elektronenaffinität von Au_2CO ($\text{EA} = 0.9$ eV) kleiner ist als die Energie der Anregungsphotonen von 1.5 eV. Deshalb können Elektronen durch den Anregungslaserimpuls in Zustände mit negativen Bindungsenergien angehoben und unmittelbar danach durch Absorption eines ein 3 eV-Photons emittiert werden.

Abb. 6.4 zeigt die gemessenen Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren von Au_2CO^- in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Für Bindungsenergien $E_{\text{Bind.}} > 0.8$ eV entsprechen die Spektren bei kurzen Verzögerungszeiten dem 3.1 eV-Spektrum von Au_2CO^- (Abb. 6.4 Rechts oben). Ein Peak bei einer Bindungsenergie von 1.95 eV wächst mit zunehmender Verzögerungszeit aus dem Spektrum heraus. Er kann der Photoemission aus Au_2^- , genauer dem Grundzustandsübergang $\text{Au}_2 \text{ X } ^1\text{S}_g^+ \leftarrow \text{Au}_2^- \text{ X } ^2\text{S}_u^+$, zugeordnet werden (siehe das 3.1 eV-Photoelektronenspektrum von Au_2^- , Abb. 6.4 Rechts unten). Offensichtlich wird also durch das absorbierte 1.5 eV-Anregephoton von einer Desorption des CO eingeleitet



Das entstehende Au_2^- wird nach der Dissoziation durch den Abfrageimpuls mitspektroskopiert und ist als Peak bei 1.95 eV sichtbar. Aus dem desorbierten neutralen Kohlenmonoxid CO können wegen seiner hohen Ionisationsenergie ($\text{IP}_{\text{CO}} = 14.0139$ eV [HUB 1]) keine Elektronen herausgelöst werden. Daher bleibt das CO in unserem Experiment unsichtbar. Es fällt auf, daß der Au_2^- -Peak bei 1.95 eV seine Form als Funktion der Verzögerungszeit nicht ändert, aber stetig zunimmt. Bei Verzögerungszeiten größer als 2 ps ist keine weitere Vergrößerung des Au_2^- -Peaks mehr festzustellen. Die Desorption ist nach dieser Zeit abgeschlossen. Ein Teil der Clusteranionen ist zerfallen, ein anderer liegt weiterhin als Au_2CO^- vor, das nicht merklich angeregt ist und das Elektronensignal zwischen 1 und 3 eV Bindungsenergie verursacht. Bei diesen nicht zerfallenen Au_2CO^- -Clustern handelt es sich im wesentlichen um solche Cluster-Adsorbat-Systeme, die kein 1.5 eV-Photon absorbiert haben und daher nicht angeregt wurden. Ein bedeutender Beitrag von Systemen, die zunächst angeregt wurden und durch Lumineszenz in den beobachteten weniger angeregten Zustand relaxiert sind, ist sehr unwahrscheinlich, da Lumineszenzprozesse normalerweise auf

langsameren Zeitskalen im ns-Bereich ablaufen. In unserem Fall müßte die Relaxation aber mit einer Zeitkonstante von weniger als 0.5 ps abgeschlossen sein (siehe nächsten Abschnitt).

Für eine thermionische Elektronenemission aus den aufgeheizten Clustern wurden keinerlei Anzeichen in den Spektren beobachtet. Diese müßte sich durch eine charakteristische Verteilung der kinetischen Elektronenenergien bemerkbar machen [WEI 1].

Die CO-Desorption

Abb. 6.5 zeigt die Intensität des Au_2^- -Peaks integriert im Bindungsenergiebereich $1.8 \text{ eV} < E_{\text{Bind.}} < 2.1 \text{ eV}$ in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Von der Intensität wurden zwei Anteile abgezogen (siehe auch Kapitel 6.2):

1. Die Elektronenintensität aus dem gleichen Bindungsenergiebereich des reinen Anregungsspektrums. Dadurch wird die Zwei-Photonen-Photoemission (mit $h\nu = 1.5 \text{ eV}$) aus noch nicht angeregten Clusteradsorbaten abgezogen.
2. Ein Anteil k der Intensität des reinen Abfragespektrums. Dadurch wird die Photoemission aus noch nicht zerfallenem Au_2CO^- abgezogen. Der Faktor k wird durch Skalierung im Bindungsenergiebereich von 0 eV bis 1.65 eV bestimmt, zu dem die Photoemission aus Au_2^- nicht beiträgt.

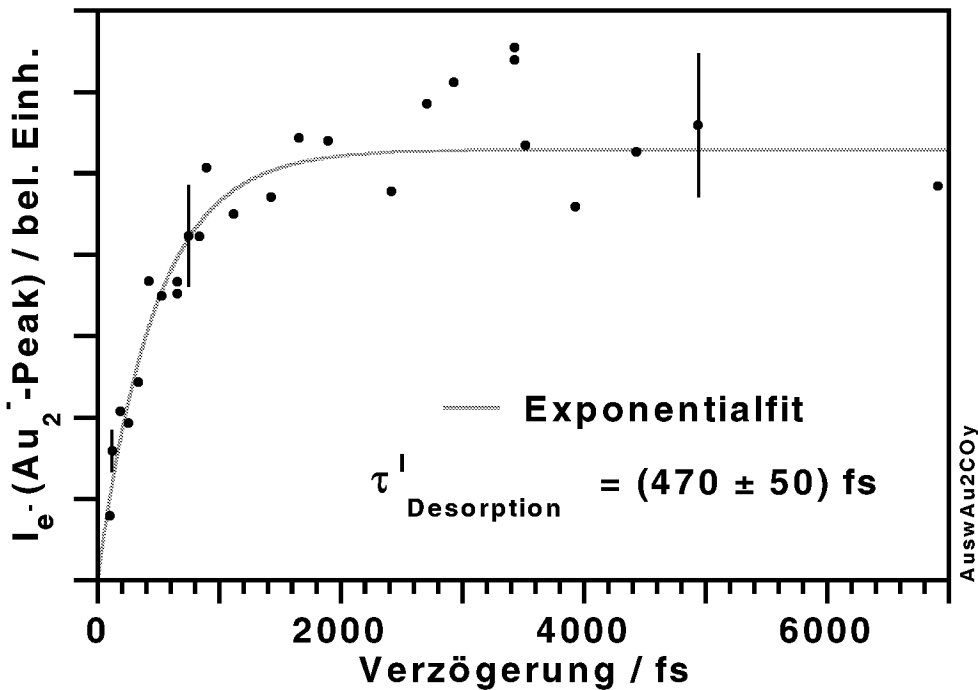


Abb. 6.5: Photofragmentation von Au_2CO . Aufgetragen ist die untergrundkorrigierte Intensität des Au_2^- -Peak im Bindungsenergiebereich von 1.8 eV bis 2.1 eV gegen die Verzögerungszeit. Die Schwankungen in den gemessenen Elektronenintensitäten sind in erster Linie auf den unterschiedlichen räumlichen Überlapp des Anregungs- und des Abfragelasers in der Photoemissionszone sowie auf Intensitätsschwankungen dieser beiden Laser zurückzuführen. Wenn der Anregungs- und der Abfragelaserstrahl nicht gut überlappen, findet ein größerer Teil der Photoemission durch den Abfrageimpuls aus Cluster-Adsorbat-Systemen statt, die zuvor nicht angeregt wurden. Das gleiche gilt, wenn die Intensität des Anregungslaserimpulses geringer ist. Es läßt sich abschätzen, daß die Laserintensität und der Überlapp bei verschiedenen Messungen um ca. 10 % um ihren jeweiligen Mittelwert schwanken können. Das führt zu einem Fehler von ungefähr 15 % in den gemessenen Elektronenintensitäten. Andere Fehler sind dagegen vernachlässigbar. Die Fehler in den Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abfragelaserimpuls betragen ungefähr 40 fs und sind nicht in der Abb. 6.5 dargestellt. Sie rühren in erster Linie davon her, daß man die Anregungs- und Abfragelaserstrahlen nach dem Auffinden des Zeitnullpunktes (d.h. der Position des variablen Retroreflektors (Abb. 5.1), bei dem die optischen Wege der beiden Teilstrahlen gleich lang sind) noch einmal etwas nachjustieren muß, um sie im Elektronenspektrometer räumlich zu überlagern. Dabei verändert sich die Differenz der optischen Wege der Teilstrahlen im μm -Bereich. Außerdem tragen zum Fehler in der Verzögerungszeit in geringerem Umfang Unsicherheiten bei der genauen Bestimmung des Zeitnullpunktes aus der Korrelationskurve, die mit der Photodiode aufgezeichnet wird (Abb. 5.3), eventuelle Strahllageschwankungen während der Messungen aufgrund einer thermischen Drift der Laser sowie kleine Ungenauigkeiten in der Ganggenauigkeit des variablen Retroreflektors bei. Alle beschriebenen Fehler sind statistischer Natur: Sie bewirken keine systematische Verformung des gemessenen Verlaufs der Elektronenintensität im Au_2^- -Peaks, sondern resultieren in Schwankungen der Meßwerte. Ein Vergleich dieser Schwankungen mit den Fehlerbalken zeigt, daß die tatsächlichen Fehler etwas kleiner sind als abgeschätzt. Dies ist auf die vielen Parameter bei der Abschätzung der Fehler zurückzuführen, von denen sich einige nur recht ungenau abschätzen lassen.

Um Fluktuationen in den Intensitäten der Abfragelaserimpulse auszugleichen und alle Spektren auf eine gleiche Meßzeit zu normieren, wurden die untergrundkorrigierten Spektren durch die Intensität des Abfragespektrums dividiert (siehe Kapitel 6.2). Eine gleichzeitige Korrektur eventuell unterschiedlicher Intensitäten der Anregungslaserimpulse bei der Messung der verschiedenen Spektren war nicht möglich. Dadurch verursachte Schwankungen der Intensitäten des Au_2^- -Peaks sind in der Streuung der Messpunkte enthalten.

Es wird angenommen, daß der Zerfall des Au_2CO^- und damit auch die Zunahme des Au_2^- einem Exponentialgesetz unterliegen:

$$I_{\text{Au}_2^-}(t) \propto N_{\text{Au}_2^-}(t) = N_0 \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Desorption}}}})$$

In dieser Formel bezeichnet $I_{\text{Au}_2^-}$ die Intensität des Au_2^- -Peaks im Anregungs-Abfrage-Spektrum und $N_{\text{Au}_2^-}(t)$ die Anzahl der Golddimeranionen Au_2^- zum Zeitpunkt t. N_0 steht für die Gesamtzahl der Au_2CO^- -Cluster, die irgendwann zerfallen.

Ein Least-Squares-Fit ergibt für die Zeitkonstante der Desorption

$$\tau_{\text{Desorption}}^{\text{I}} = (470 \pm 50) \text{ fs.}$$

Der hochgestellte Index I bezeichnet dabei die Desorptionskonstante, die aus dem Anwachsen der Au_2CO^- -Peaks bestimmt wurde. Die Desorptionskonstante läßt sich auch aus der Abnahme der Elektronenintensität bei geringen Bindungsenergien ermitteln (siehe Seite 59ff). Nach diesem Verfahren bestimmte Desorptionskonstanten werden durch den Index II gekennzeichnet.

Die CO-Desorption ist ein statistischer Prozeß, welcher der Relaxation des angeregten Elektronensystems und der Thermalisierung über die Freiheitsgrade des Cluster-Adsorbat-Systems folgt (siehe Abb. 2.4). Das Au_2CO^- bleibt mit aufgeheiztem Elektronen- und Schwingungssystem solange intakt, bis durch Energiefluktuationen genügend Energie in einen kritischen Schwingungsmodus gelangt. Der eigentliche Zerfall verläuft sehr schnell und wird nicht zeitaufgelöst beobachtet, weshalb der Au_2^- -Peak in Abb. 6.4 seine Form und Bindungsenergie nicht ändert.

Wenn der statistische Zerfall nicht über die Anregung des Schwingungssystems, sondern über die Streuung von Elektronen in antibindende Orbitale nach der

Thermalisierung der Elektronenenergie abläuft², stellt sich die Frage, warum diese antibindenden Orbitale nicht schon im Verlauf der Elektronenrelaxation, also unmittelbar nach der Absorption des Anregungsphotons, besetzt werden. In diesem Fall würde man einen schnellen Zerfall auf der Zeitskala der Elektronenrelaxation erwarten. Wenn man postuliert, daß für die Herstellung eines dissoziierenden Zustandes Mehrelektronenanregungen notwendig sind oder über Geometrieänderungen die Lage der Orbitale verschoben werden muß, so werden langsamere statistische Desorptionsmechanismen denkbar. Insgesamt erscheint die oben beschriebene Desorption unter Beteiligung des Schwingungssystems aber als sehr viel wahrscheinlicher. Diese Interpretation wird dadurch unterstützt, daß die Zeitskala für den Energieabfluß in das Schwingungssystem ($\tau_{\text{EL-Vib.}} = (130 \pm 40)$ fs, siehe nächsten Abschnitt) viel kürzer ist als die charakteristische Zeit der CO-Desorption.

Der andere mögliche Desorptionsmechanismus – die direkte Anregung eines antibindenden Zustandes durch ein 1.5 eV-Photon – kann ausgeschlossen werden: In diesem Fall würden alle angeregten Au_2CO^- -Systeme gleichzeitig die Hyperpotentialfläche des Systems hinablaufen und ein CO-Molekül abgeben. Der Peak bei 1.95 eV Bindungsenergie müßte als Photoemission aus einem Zustand des zerfallenden Systems heraus interpretiert werden und sollte sich aufgrund der Dynamik entlang der Reaktionskoordinate in seiner Energie und Form kontinuierlich verändern. Dieses wird allerdings in Abb. 6.4 nicht beobachtet, und eine bloße exponentielle Veränderung der Intensität ist extrem unwahrscheinlich, weshalb der Prozeß einer direkten Photodissoziation ausgeschlossen werden kann.

Durch einen Vergleich der reinen Abfragephotoelektronenspektren (Abb. 6.3 b)) mit den um den Beitrag aus den Anregungsimpulsen korrigierten Anregungs-Abfrage-Spektren (Abb. 6.2 d)) läßt sich herausfinden, welcher Anteil der Cluster-Adsorbat-Systeme Au_2CO^- ein Anregungsphoton absorbiert und danach dissoziiert und welcher Anteil nach dem Anregungslaserimpuls weiterhin in seinem ursprünglichen Zustand vorliegt. Im Bindungsenergiebereich oberhalb der Elektronenaffinität von Au_2 ($E_{\text{Bind.}} < 1.7$ eV) tragen zu beiden Spektren nur Elektronen aus Au_2CO^- bei (Abb. 6.2). In den Anregungs-Abfrage-Spektren werden in diesem Bereich weniger Elektronen registriert als in den reinen Abfragespektren, weil die Cluster-Adsorbat-Systeme, die ein 1.5 eV-Photon absorbiert haben und zerfallen sind, nicht mehr zur Photoemission durch den Abfragelaserimpuls beitragen können.

² Eine Trennung des Anteils elektronischer und vibratorischer Anregungen am Desorptionsprozeß ist in heißen Clustern auf kurzen Zeitskalen naturgemäß nur näherungsweise möglich.

Es gilt:

$$I_{e^-, \text{Anregung}}(E_{\text{Bind.}} < 1.7 \text{ eV}), < \infty N_{\text{Cluster}}$$

$$I_{e^-, \text{Anregung-Abfrage}}(E_{\text{Bind.}} < 1.7 \text{ eV}) \propto N_{\text{Cluster}} - N_{\text{zerfallen}}$$

Dabei bezeichnet N_{Cluster} die Anzahl der Cluster-Adsorbat-Systeme vor dem Anregungsimpuls und $N_{\text{zerfallen}}$ die Anzahl der Cluster-Adsorbat-Systeme, die zum Zeitpunkt des Abfrageimpulses schon zerfallen sind.

Die Differenz der Elektronenintensitäten $I_{e^-, \text{Anregung}} - I_{e^-, \text{Anregung-Abfrage}}$ ist proportional der Anzahl der zerfallenen Cluster-Adsorbat-Systeme $N_{\text{zerfallen}}$. Daher läßt sich der Anteil der Cluster-Adsorbat-Systeme, die zerfallen sind, nach

$$\frac{N_{\text{zerfallen}}}{N_{\text{Cluster}}} = \frac{I_{e^-, \text{Anregung}}(E_{\text{Bind.}} < 1.7 \text{ eV}) - I_{e^-, \text{Anregung-Abfrage}}(E_{\text{Bind.}} < 1.7 \text{ eV})}{I_{e^-, \text{Anregung-Abfrage}}(E_{\text{Bind.}} < 1.7 \text{ eV})}$$

berechnen. Führt man diese Rechnung mit Elektronenintensitäten aus, die bei so langen Verzögerungszeiten gemessen wurden, daß die Desorption zum Zeitpunkt des Abfrageimpulses schon abgeschlossen ist (waagerechter Bereich der Kurve in Abb. 6.5), so erhält man den Grenzwert des Anteils zerfallener Cluster-Adsorbat-Systeme, d.h. den Anteil **aller** Systeme, die irgendwann zerfallen. Er beträgt bei unseren Messungen

$$\frac{N_{\text{zerfallen}}}{N_{\text{Au}_2\text{CO}^-}} = (38 \pm 10)\%$$

Das heißt, insgesamt absorbieren ungefähr 40 % der Au_2CO^- -Systeme ein 1.5 eV-Photon und zerfallen. $N_{\text{Au}_2\text{CO}^-}$ bezeichnet dabei die Anzahl der ursprünglich vorhandenen Au_2CO^- -Systeme. Nachdem die CO-Desorption abgeschlossen ist, sind nur noch ca. 60 % der Au_2CO^- -Systeme vorhanden.

Da nun bekannt ist, wie viele Cluster-Adsorbat-Systeme nach Abschluß der CO-Desorption fragmentiert sind und wie viele noch in ihrem ursprünglichen Zustand vorliegen, lassen sich die Wirkungsquerschnitte für die Photoemission aus Au_2CO^- und Au_2^- vergleichen. Dazu müssen einfach die Elektronenintensitäten, die der Photoemission aus Au_2CO^- bzw. Au_2^- zugeordnet werden, durch den jeweiligen Anteil dieser Spezies an allen Clustern (also auf ca. 40% bzw. ca. 60%) dividiert werden. Für das Verhältnis der Wirkungsquerschnitte für die Photoemission im Bereich der Au_2^- -Peaks ergibt sich:

$$\frac{\sigma_{Au_2^-}(1.8eV < E_{Bind.} < 2.1eV)}{\sigma_{Au_2CO^-}(1.8eV < E_{Bind.} < 2.1eV)} = (3.6 \pm 0.5)$$

Für die gesamten Wirkungsquerschnitte im Bereich bis $E_{Bind.} = 2.5$ eV gilt:

$$\frac{\sigma_{Au_2^-}(0eV < E_{Bind.} < 2.5eV)}{\sigma_{Au_2CO^-}(0eV < E_{Bind.} < 2.5eV)} = (0.7 \pm 0.1) .$$

Die Elektronenrelaxation

Das Elektronensignal im Bindungsenergiebereich $E_{Bind.} < 0.8$ eV in den Abb. 6.2 und 6.4 läßt sich auf die Photoemission aus angeregten elektronischen Zuständen zurückführen. Diese ursprünglich unbesetzten Zustände werden vom Anregungsimpuls bevölkert und anschließend mit dem Abfrageimpuls spektroskopiert. Die Dynamik innerhalb des angeregten Elektronensystems (Elektronenrelaxation) kann durch die Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls direkt spektroskopiert werden. Bei einer Verzögerungszeit nahe 0 fs erreicht die Photoemission aus den angeregten Zuständen ihr Maximum. Mit wachsenden Verzögerungszeiten nimmt sie schnell ab, weil die angeregten Zustände schnell relaxieren: Die Anregungsenergie verteilt sich durch Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuung auf die elektronischen und vibronischen Freiheitsgrade des Clusters, und die angeregten Elektronen nehmen niedriger angeregte Einteilchen-Zustände ein. Die Gesamtenergie bleibt in dem isolierten Cluster erhalten, das heißt, die Elektronenumverteilung führt zu Vielfach-angeregten Zuständen mit kleinen Einteilchenenergien. Nach wenigen Pikosekunden ist die Elektronenrelaxation abgeschlossen. Um die Relaxationskonstante für diese inelastische Elektronen-Elektronenstreuung zu bestimmen, wird die Intensität der Elektronen als Funktion der Verzögerung analysiert. Das aus der Relaxation resultierende Elektronensignal ist in Abb. 6.6 dargestellt.

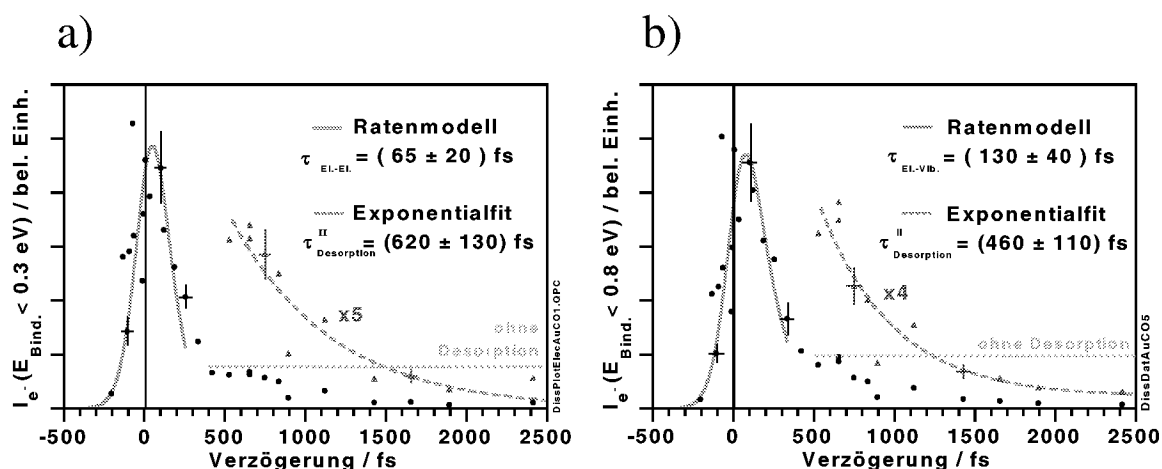


Abb. 6.6 : a) Elektronenintensität im Bindungsenergiebereich bis zu 0.3 eV in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Diese Intensität ist ein Maß für die Population der höchsten besetzten Zustände des angeregten Au_2CO^+ . Der schnelle Anstieg und Abfall des Elektronensignals im Bereich kleiner Verzögerungszeiten spiegelt die Besetzung der höchsten angeregten Zustände des Au_2CO^+ durch den Anregungslaserimpuls und die anschließende Relaxation des Elektronensystems durch Elektron-Elektron-Stöße wider. In den Verlauf der Elektronenintensität ist der Anregungslaserimpuls hineingefaltet. Die graue Kurve stellt den Fit gemäß der „Ratenmodellgleichung“ (siehe Seite 62) an die Meßpunkte dar. Dieser Fit liefert für die Zeitkonstante der Elektronenrelaxation aufgrund von Elektron-Elektron-Stößen $\tau_{\text{El.-El.}} = (65 \pm 20) \text{ fs}$. Für größere Verzögerungszeiten fällt das Elektronensignal auf einer längeren Zeitskala auf Null ab. Das läßt sich mit der Dissoziation des Au_2CO^+ erklären. Für angeregtes, aber intaktes Au_2CO^+ erwartet man wegen des aufgeheizten Elektronensystems auch nach der vollständigen Thermalisierung der Anregungsenergie ein konstantes endliches Elektronensignal im Bindungsenergiebereich $E_{\text{Bind.}} < 0.3 \text{ eV}$. Die Dissoziationsprodukte von Au_2CO^+ zeigen dagegen keine Photoemission in diesem Bindungsenergiebereich. Die Abnahme der Elektronenintensität folgt einem Exponentialgesetz. Ein Fit an die abfallende Flanke (gestrichelte Kurve) liefert als Zeitkonstante der Desorption den Wert $\tau_{\text{Desorption}}^{\text{II}} = (620 \pm 130) \text{ fs}$. Dieser Wert liegt etwas über Wert $\tau_{\text{Desorption}}^{\text{I}} = (470 \pm 50) \text{ fs}$, der aus dem Anstieg der Au_2^+ -Peaks bestimmt wurde, ist mit diesem aber innerhalb der Fehlergrenzen verträglich. Die Zeitkonstante $\tau_{\text{Desorption}}^{\text{II}} = (620 \pm 130) \text{ fs}$ wurde aus dem Intensitätsverlauf in einem kleinen Bindungsenergiebereich mit $E_{\text{Bind.}} < 0.3 \text{ eV}$ und geringer Elektronenintensität bestimmt. Sie ist daher anfällig gegenüber kleinen systematischen Fehlern, wie sie z.B. bei der Umrechnung der Elektronenflugzeiten im Spektrometer in Bindungsenergien auftreten können. Derartige Effekte können mit dafür verantwortlich sein, daß die so bestimmte Zeitkonstante etwas über den nach anderen Methoden ermittelten liegt.

Die Fehler in den gemessenen Elektronenintensitäten und den Verzögerungszeiten wurden wie in Abb. 6.5 abgeschätzt.

b) Elektronenintensität von Au_2CO^+ im Bindungsenergiebereich bis 0.8 eV als Maß für die Population aller angeregten Zustände oberhalb des HOMO. Der schnelle Abfall der Elektronenintensität ist darauf zurückzuführen, daß die Anregungsenergie aufgrund der Elektron-Phonon-Kopplung thermalisiert und so teilweise in das Schwingungssystem abfließt. Ein Ratenmodellfit liefert für die Zeitkonstante dieser Thermalisierung $\tau_{\text{El.-Vib.}} = (130 \pm 40) \text{ fs}$. Die Abnahme der Elektronenintensität bei größeren Verzögerungszeiten spiegelt die Dissoziation des Au_2CO^+ wider. Ein Exponentialfit führt zu einer Zerfallskonstante $\tau_{\text{Desorption}}^{\text{II}} = (460 \pm 110) \text{ fs}$. Das stimmt mit den auf anderen Wegen bestimmten Zeitkonstanten überein (s.o.).

Abb. 6.6 a) zeigt die auf das reine Abfragephotoelektronenspektrum normierte integrierte Elektronenintensität für Bindungsenergien von bis zu 0.3 eV in Abhängigkeit von der Verzögerung. Diese kann als Maß für die Besetzung der höchsten angeregten Zustände interpretiert werden³. Abb. 6.6 b) zeigt die integrierte Intensität bis zu einer Bindungsenergie von 0.8 eV, die als Maß für die Anzahl aller angeregten Zustände oberhalb des HOMO von Au_2CO^+ dient.

Im Bereich kleiner Verzögerungszeiten bis $\Delta t \approx 400$ fs zeigen beide Intensitätsverläufe einen schnellen Anstieg und einen schnellen Abfall der Elektronenintensität. Bei größeren Verzögerungszeiten fällt die Elektronenintensität auf einer langsameren Zeitskala auf Null ab.

Daraus ergibt sich folgendes Bild: Die bei der Absorption von 1.5 eV-Anregungs-Photonen – hauptsächlich in Dipolübergängen - aus besetzten in unbesetzte Zustände angehobenen Elektronen (Abb. 6.7 oben) verteilen sich auf die Zustände oberhalb des HOMO gemäß der Projektion der besetzten Zustandsdichte auf die unbesetzte („joint density of States“, unterschiedliche Absorptionsquerschnitte werden in diesem einfachen Bild vernachlässigt). Der resultierende Nichtgleichgewichtszustand relaxiert zunächst durch Elektron-Elektron-Stöße (Abb. 6.7 Mitte). Die Zeitskala, auf der diese Relaxation abläuft, lässt sich aus der Zeitabhängigkeit der Besetzung der höchsten angeregten Zustände, in unserem Fall also aus der Elektronenintensität im Bindungsenergiebereich von $E_{\text{Bind.}} < 0.3$ eV, ableiten.

Diese Zeitabhängigkeit lässt sich näherungsweise durch ein Ratenmodell erster Ordnung beschreiben, das man durch Integration der Differentialgleichung für die Besetzung eines Zustandes erhält:

$$\frac{\partial}{\partial t} N(t) = -\frac{N(t)}{\tau} + AP(t),$$

wobei $N(t)$ die Besetzung des Zustandes angibt und $P(t)$ die Intensität des anregenden Laserimpulses bezeichnet.

Für cosh-förmige Anregungsimpulse (s. Kapitel 5) mit der Halbwertsbreite C lässt sich daraus für die Elektronenintensität bei geringen Bindungsenergien und einer Verzögerungszeit τ die Gleichung

³ Die Elektronenintensität bei der Verzögerungszeit $\tau=0$ ist proportional der Projektion der Zustandsdichte bei der Bindungsenergie, aus der Elektronen angeregt werden, auf die Zustandsdichte in den Bindungsenergiebereich, in den angeregt wird („joint density of states“, siehe [PON 2]), multipliziert mit den Wirkungsquerschnitten für den optischen Übergang und die Photoemission. Die Änderung der Elektronenintensität mit der Verzögerung gibt die zeitliche Änderung der Besetzung der angeregten Zustände an.

$$I_e(\tau) = A \int_{\tau-600}^{\tau+600} \frac{e^{\left(\frac{v}{\tau}\right)^v} \int_c^{\frac{u(-2\tau+A)}{\tau C}} \frac{e^{\left(\frac{-2u}{C}\right)^2}}{(1 + e^{\left(\frac{-2u}{C}\right)^2})^2} du}{\left(e^{\left(\frac{v-\tau}{C}\right)} + e^{\left(\frac{v-\tau}{C}\right)^2}\right)^2} dv + B \quad (\text{„Ratenmodellgleichung“})$$

ableiten. Der Parameter A dient der Skalierung des Elektronensignals. Er ist unter anderem von der Clusterdichte in der Photoemissionszone und den Wirkungsquerschnitten für die Photoemission abhängig. Durch den Parameter B wird ein eventueller Offset des Elektronensignals berücksichtigt. Die äußere Integration muß über einen Bereich um τ herum erfolgen, der hinreichend breit gegenüber der Pulsweite C ist. In unserem Fall wurde von $\tau-600$ fs bis $\tau+600$ fs integriert.

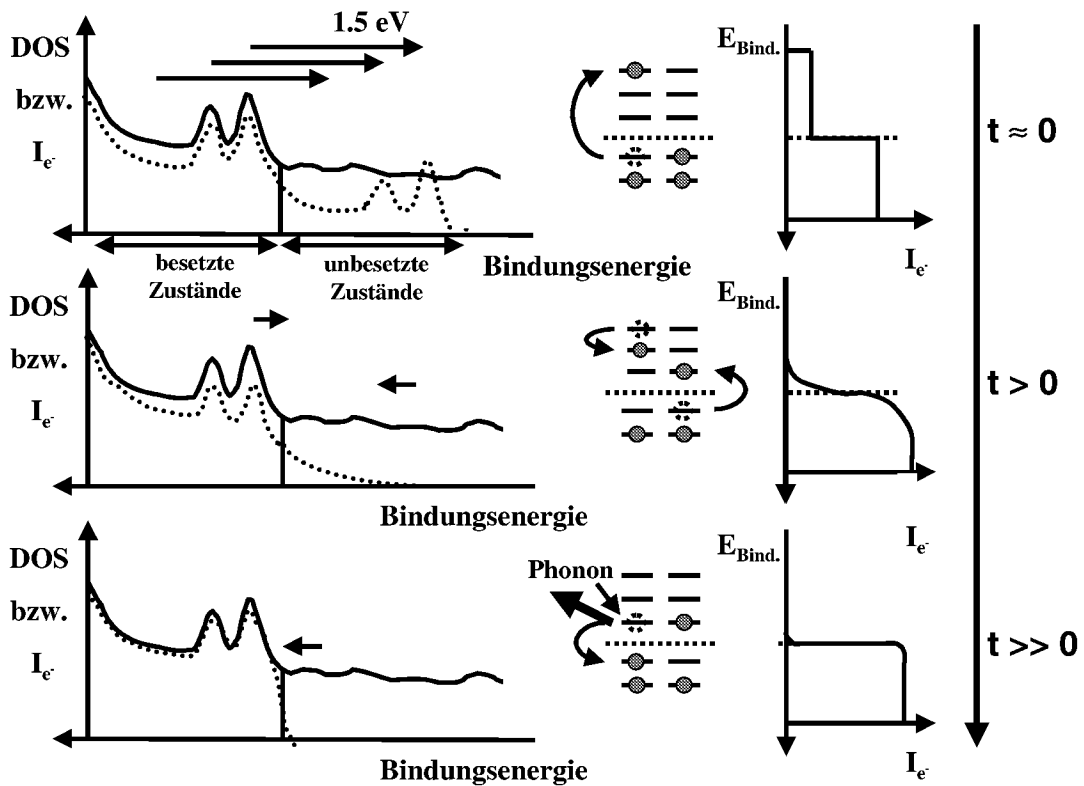


Abb. 6.7: Modell der Vorgänge bei der Photonenabsorption in Clustern. Die linken Bilder zeigen schematisch, wie die Vorgänge die Photoelektronenspektren (gestrichelte Linie) verändern. Die durchgezogene Linie stellt die Zustandsdichte („Density of states“, DOS) dar. Die Bilder der mittleren Spalte zeigen die Vorgänge im Einteilchenbild. Die rechte Spalte zeigt die Besetzung der elektronischen Zustände. Ein absorbiertes Photon führt zunächst zu einer Ein-Elektronen-Anregung im Cluster (oberes Bild). Durch Elektron-Elektron-Stöße relaxiert das Elektronensystem (mittleres Bild). Auf einer längeren Zeitskala fließt durch Elektron-Phonon-Stöße Energie in das Schwingungssystem des Clusters ab.

Dieses Ratenmodell liefert eine Halbwertsbreite der Laserimpulse von 80 fs als Zeitkonstante für Elektron-Elektron-Stöße:

$$\tau_{\text{El.-El.}} = (65 \pm 20) \text{ fs.}$$

Die Elektronenrelaxationen laufen also im Vergleich zur Desorption sehr schnell ab.

Auf einer längeren Zeitskala fließt durch Elektron-Phonon-Stöße Energie in das Schwingungssystem ab, bis Elektronensystem und Schwingungssystem im Gleichgewicht stehen (Abb. 6.7 unten). Die Temperatur des Elektronensystems nimmt dabei ab. Dieser Vorgang schlägt sich in der Zeitabhängigkeit der gesamten Elektronenintensität oberhalb des HOMO – in unserem Fall also der Elektronenintensität bis zu einer Bindungsenergie von 0.8 eV - nieder.

Eine Anpassung der Parameter des Ratenmodells an die gemessene Population der angeregten Zustände ergibt für die Zeitkonstante des Energieabflusses in das Schwingungssystem (Abb. 6.6):

$$\tau_{\text{El.-Vib.}} = (130 \pm 40) \text{ fs.}$$

Diese charakteristische Zeit ist erwartungsgemäß größer als die für die Elektron-Elektron-Relaxation.

Wenn keine weitere Energie aus dem Elektronensystem abfließt, erwartet man für größere Verzögerungszeiten oberhalb des HOMO eine konstante Elektronenintensität entsprechend dem Hochenergie-Schwanz der Fermiverteilung der Elektronen bei der Temperatur des um 1.5 eV aufgeheizten Clusters. Die tatsächlich beobachtete langsame Abnahme der Intensität auf Null ist auf die Desorption des CO zurückzuführen. Das zurückbleibende Golddimeranion zeigt keine Elektronenintensität bei Bindungsenergien kleiner als 0.8 eV, weil die Elektronenaffinität des Au_2 ($\text{EA} = 1.7 \text{ eV}$) deutlich größer ist als die von Au_2CO ($\text{EA} = 0.9 \text{ eV}$).

Die Anpassung einer Exponentialfunktion an die Messpunkte für die integrierte Elektronenintensität mit Bindungsenergien kleiner als 0.8 eV liefert für den Intensitätsabfall bei großen Zeiten eine Zeitkonstante von

$$\tau_{\text{Desorption}}^{\text{II}} = (460 \pm 110) \text{ fs.}$$

Aus dem Intensitätsabfall für die höchsten besetzten Zustände mit Bindungsenergien kleiner als 0.3 eV ergibt sich:

$$\tau_{\text{Desorption}}^{\text{II}} = (620 \pm 130) \text{ fs.}$$

Diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen verträglich und entsprechen der aus dem Anwachsen des Au_2^- -Peaks bestimmten Zerfallskonstante ($\tau_{\text{Desorption}}^{\text{I}} = (470 \pm 50) \text{ fs}$). Der aus dem Intensitätsabfall für die höchsten besetzten Zustände ermittelte Wert $\tau_{\text{Desorption}}^{\text{II}} = (620 \pm 130) \text{ fs}$ liegt dabei etwas über den beiden anderen. Er wurde aus dem Intensitätsverlauf in einem recht kleinen Bindungsenergiebereich mit $E_{\text{Bind.}} < 0.3 \text{ eV}$ und geringer Elektronenintensität bestimmt und ist daher möglicherweise anfällig gegenüber kleinen systematischen Fehlern, wie sie z.B. bei der Umrechnung der Elektronenflugzeiten im Spektrometer in Bindungsenergien auftreten können. Derartige Effekte können mit dafür verantwortlich sein, daß die so bestimmte Zeitkonstante etwas größer ausfällt als die nach anderen Methoden bestimmten.

Die Intensität oberhalb des HOMO fällt auf Null ab und nicht auf einen konstanten endlichen Wert (horizontale Linie in Abb. 6.6, bezeichnet mit „ohne Desorption“). Das läßt darauf schließen, daß nahezu alle Au_2CO^- , die ein 1.5 eV-Photon absorbiert haben, ein CO-Molekül verlieren. Im Gegensatz dazu sollte angeregtes, aber nicht dissoziiertes Au_2CO^- auch nach großen Verzögerungszeiten noch Elektronenintensität jenseits des HOMO zeigen.

Dichtefunktionalrechnungen zu Au_2CO und Au_2CO^-

In Ergänzung zu den Messungen wurden im Rahmen dieser Arbeit *ab initio* Rechnungen zum neutralen Au_2CO und zum entsprechenden Anion durchgeführt. Die Geometrien einiger Isomere dieser Spezies und die Schwingungsfrequenzen von Au_2CO^- wurden ebenso berechnet wie die Energien von Au_2CO^- , Au_2^- und CO in den relaxierten Geometrien. Die Kenntnis dieser Energien erlaubt die Bestimmung des Energieumsatzes bei der CO-Desorption. Die ebenfalls errechneten Energien von Au_2^- -CO-Komplexen mit unterschiedlichen Au-C-Abständen lassen Rückschlüsse auf die Potentialkurve der Desorption zu.

Die Rechnungen wurden im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie [PAR 1] mit dem Programm GAUSSIAN 98 [FRI 1] durchgeführt. Der Dichtefunktionalansatz hat sich in den letzten 15 Jahren als die mächtigste Beschreibung realer Vielelektronensysteme etabliert (zum Beispiel [JON 1, BAL 3, BAL 4]) und wurde 1998 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet. Der hier untersuchte Übergangsmetallcluster kann aufgrund seiner elektronischen Komplexität nicht durch quantenchemische Rechnungen behandelt werden, der Hartree-Fock-Ansatz dagegen läßt zu große Fehler in der Beschreibung des Elektronensystems erwarten. Wir benutzen das Drei-Parameter-Funktional von Becke [BEC 5] mit Vosko et al.'s lokalem Korrelationsanteil und Lee *et al.*'s nichtlokalem Anteil [VOS 1, LEE 1] (Abkürzung: B3LYP). Die Berücksichtigung des nichtlokalen Austausches ist essentiell, um gute Ergebnisse für die Energien zu erhalten [JOH 1]. Als Basissatz wurde LanL2DZ (Dunning und Huzingas full double zeta – Basissatz D95 [DUN 1] für die erste Reihe des Periodensystems und Los Alamos-effektive Kernpotentiale plus double zeta für Na bis Bi [HAY 1, WAD 1, HAY 2]) verwendet, der für die Behandlung von Systemen mit schweren Atomen geeignet ist (siehe auch [FRI 1]). Die Geometrieoptimierungen benutzten den Berny-Algorithmus mit redundanten internen Koordinaten [PEN 1], wie er standardmäßig im Programm GAUSSIAN 98 implementiert ist.

Für das neutrale Au_2CO wurde ein stabiles Isomer in linearer Geometrie gefunden (Abb. 6.8 a) und Tab. 6.1). Dagegen ist das Anion Au_2CO^- gewinkelt. Das CO-Molekül ist um ungefähr 48° gegen die Au-Au-Achse verkippt (Abb. 6.8 b)).

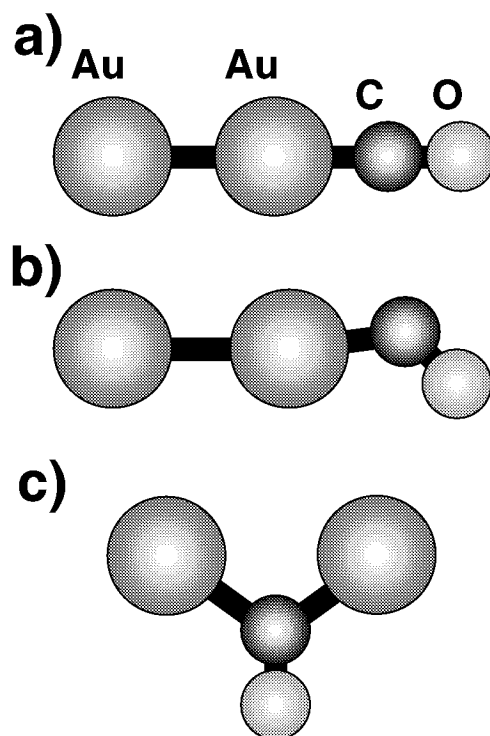


Abb. 6.8 : Einige stabile Isomere des neutralen Au_2CO und des Anions Au_2CO^-

	Au_2CO (linear)	Au_2CO^- (gewinkelt)	Au_2CO (Bridge)	Au_2CO^- (Bridge)
Elektronischer Zustand	$^1\Sigma$ (LUMO: 2 entartete π -Orbitale)	$^2A'$	1A_1	2A_1
R(C-O)	1.165 Å	1.216 Å	1.210 Å	1.216 Å
R(Au-C)	1.970 Å	2.084 Å	2.033 Å	2.14(5) Å
R(Au-Au)	2.549 Å	2.685 Å	3.409 Å	3.605 Å
$\alpha(\text{O-C-Au})$	180°	132.3°	123.0°	122.8°
$\beta(\text{C-Au-Au})$	180°	177.6°		
E(Bridge)- E(lin./gew.)			+1.063 eV	+0.472 eV
$\Delta E =$ $E(\text{Au}_2^- \ ^2\Sigma_u^+) + E(\text{CO} \ ^1\Sigma_g^-)$ $- E(\text{Au}_2\text{CO}^-)$		0.774 eV		

Tab. 6.1 : Gleichgewichtsgeometrien und Energien für stabile Zustände von Au_2CO und Au_2CO^-

Der Übergang zu einer gewinkelten Geometrie im anionischen Au_2CO^- läßt sich mit dem Renner-Effekt erklären [REN 3]: Die niedrigsten unbesetzten Orbitale des neutralen Au_2CO sind zwei entartete π -Orbitale (Abb. 6.9). Wird eines dieser Orbitale mit einem Zusatzelektron besetzt, so ist eine Verminderung der Symmetrie mit einer Absenkung des zusätzlich besetzten Orbitals (bei einer gleichzeitigen Anhebung des unbesetzten Orbitals) energetisch vorteilhaft.

Im Unterschied zum Jahn-Teller-Effekt [JAH 1, SPO 1, BER 2] hängt der Renner-Effekt nur von den geraden Gliedern der Potenzreihenentwicklung der potentiellen Energie

$$V(0+\eta) = V(0) + \sum_i \eta_i \left(\frac{\partial V}{\partial \eta_i} \right)_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \eta_i \eta_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \right)_0 + \dots ,$$

ab. η steht für die Normalkoordinaten des betrachteten Systems.

Die Beiträge durch Glieder ungerader Ordnung zu den vibronischen Wechselwirkungen verschwinden bei linearen Molekülen. Daher zeigen lineare Moleküle keinen Jahn-Teller-Effekt sondern den verwandten Renner-Effekt. Im Unterschied zum Jahn-Teller-Effekt muß ein lineares Molekül bei Aufhebung der Entartung durch den Renner-Effekt seine lineare Geometrie nicht zwangsweise brechen.

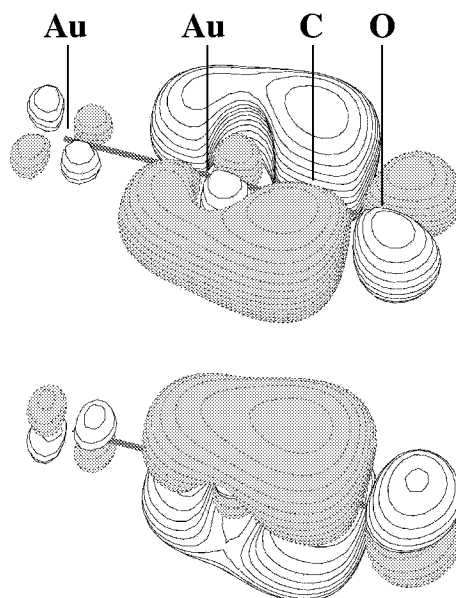


Abb 6.9: Die zwei entarteten π -Orbitale, die das LUMO des linearen Au_2CO bilden. Graphische Darstellung: Molden [SCH 1].

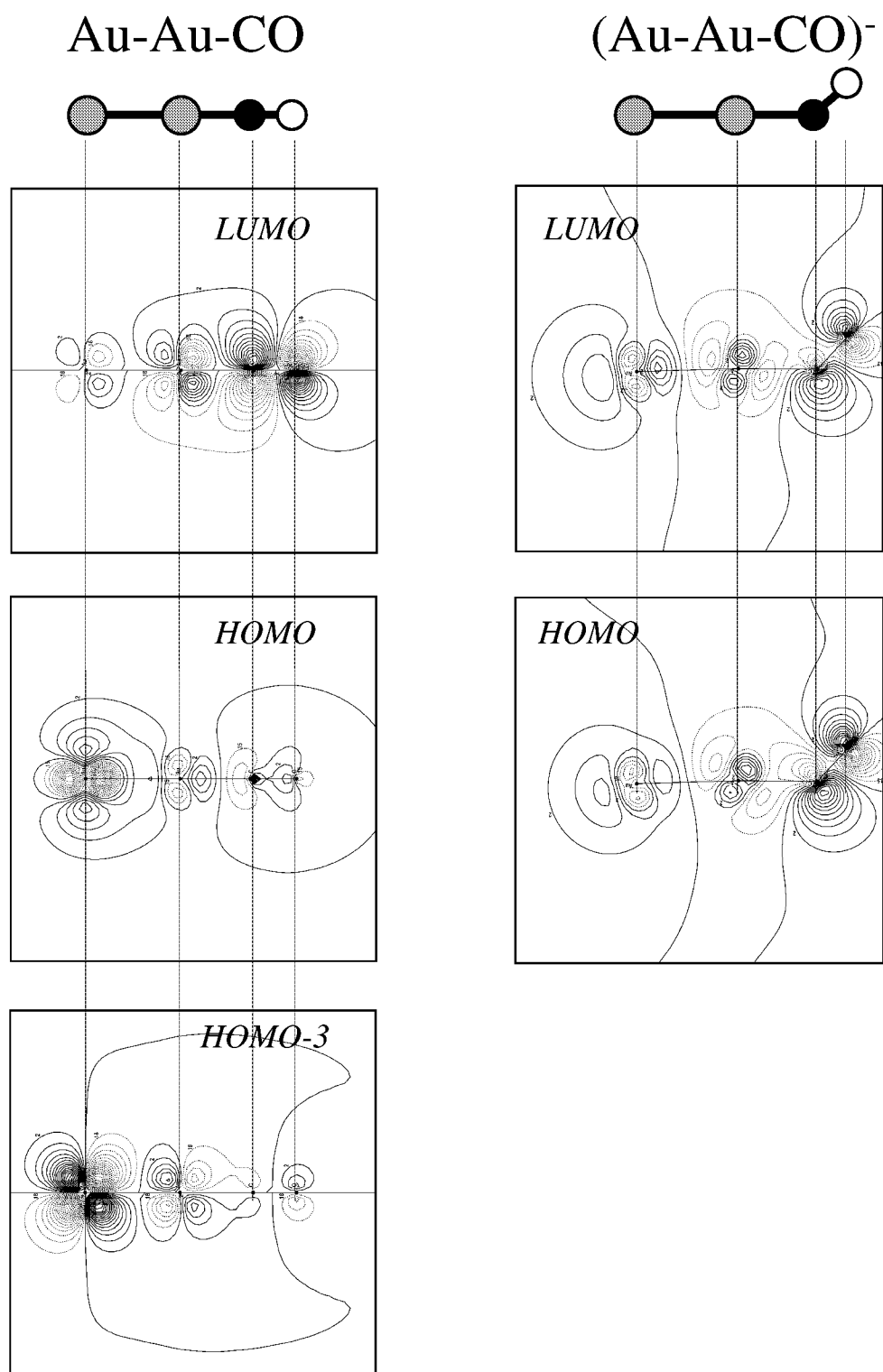


Abb. 6.10: Grenzorbitale des Au_2CO in linearer Geometrie und des entsprechenden gewinkelten Anions. Das LUMO des neutralen Au_2CO besitzt $d\pi-p\pi$ -Charakter. Das HOMO ist σ -artig. Das HOMO-3 ist das höchste Au-C-bindende Orbital. Es besitzt $d\pi-p\pi$ -Charakter. Das HOMO und das LUMO des negativen Au_2CO^- gehen aus dem entarteten LUMO des neutralen Au_2CO hervor.

Die Grenzorbitale des Au_2CO in linearer Geometrie und des entsprechenden gewinkelten Anions sind in Abb. 6.10 dargestellt. Man erkennt den $d\pi$ - $p\pi$ -Charakter des LUMO des neutralen Au_2CO . Das HOMO ist dagegen σ -artig. Das höchste Au-C-bindende Orbital ist das HOMO-3. Es besitzt $d\pi$ - $p\pi$ -Charakter. Das HOMO und das LUMO des negativen Au_2CO^- sind einander sehr ähnlich. Sie sind beide $d\pi$ - $p\pi$ -abgeleitet, da sie beide aus dem entarteten LUMO des neutralen Au_2CO hervorgehen.

Neben den schon beschriebenen stabilen Geometrien gibt es auch stabile „brückegebundene“ Isomere des neutralen und des anionischen Au_2CO , bei denen das CO seitlich die Au-Au-Bindung überbrückt (Abb. 6.8 c). Diese Isomere weisen jedoch eine um 1.06 eV (Neutralteilchen) bzw. 0.47 eV (Anion) niedrigere Bindungsenergie auf als das lineare bzw. gewinkelte Isomer, sind energetisch also erheblich ungünstiger. Ferner sind die Goldatome sehr weit voneinander entfernt (3.4 Å bzw. 3.6 Å), während das CO an jedes der beiden Goldatome gebunden ist. Eine Desorption des CO unter Bildung von Au_2^- , wie wir sie in unserem Experiment beobachten, ist in dieser Geometrie sehr unwahrscheinlich, weil gleichzeitig zwei Au-C-Bindungen gebrochen und eine Au-Au-Bindung geknüpft werden müßten.

Der Energieumsatz bei der CO-Desorption ergibt sich für das gewinkelte Isomer aus der Differenz der Grundzustandsenergien von Au_2CO^- und der Dissoziationsprodukte gemäß

$$\Delta E = E(\text{Au}_2^- \text{ X } ^2\Sigma_u^+) + E(\text{CO X } ^1\Sigma_g^-) - E(\text{Au}_2\text{CO}^- \text{ X } ^2\text{A}')$$

zu
$$\Delta E = 0.77 \text{ eV.}$$

In Abb. 6.10 ist die Energie des Au_2CO^- in Abhängigkeit von der Au-C-Bindungslänge dargestellt. Außer einer eventuellen Zentrifugalbarriere gibt es keine nennenswerte Energiebarriere für die Umkehrreaktion⁵ der CO-Desorption. Daher entspricht ΔE bis auf einen Beitrag δE_z durch das Zentrifugalpotential der Energiebarriere E_0 , die für die Desorption zu überwinden ist:

$$E_0 = \Delta E + \delta E_z .$$

Unter der Annahme, daß sich die von dem Anregungsphoton im Cluster deponierte Energie $h\nu$ nicht über die Rotationsfreiheitsgrade verteilt, ist δE_z bei der

⁴ In der chemischen Kinetik werden Maxima in der Potentialkurve als Energiebarrieren für die jeweilige Umkehrreaktion bezeichnet. Das ist sinnvoll, da auch Potentialkurven ohne ein Maximum eine Energiebarriere für die Hinreaktion darstellen (siehe Abb. 6.9); für die Rückreaktion stellen sie aber kein Hindernis dar. Die Rückreaktion wird dabei als auf denselben Potentialkurven ablaufend angenommen wie die Hinreaktion.

Photodissoziation von Au_2CO^- klein. Den Rotationsfreiheitsgraden kommt dann lediglich eine Energie zu, die der Rotationstemperatur im Clusterstrahl entspricht. Diese wird auf $T_{\text{Rot}} \approx 150 \text{ K}$ geschätzt (siehe nächsten Abschnitt). Daraus folgt für die gesamte Rotationsenergie im angeregten Cluster:

$$E_{\text{Rot, ges}} = 3/2 k T_{\text{Rot}} \approx 20 \text{ meV}.$$

Zum Zentrifugalpotential tragen nur die zwei Rotationsfreiheitsgrade bei, die den Rotationsachsen senkrecht zur Hauptachse von Au_2CO^- entsprechen. Es gilt:

$$E_{\text{Rot, Zentrifugalpot.}} = k T_{\text{Rot}} \approx 13 \text{ meV}.$$

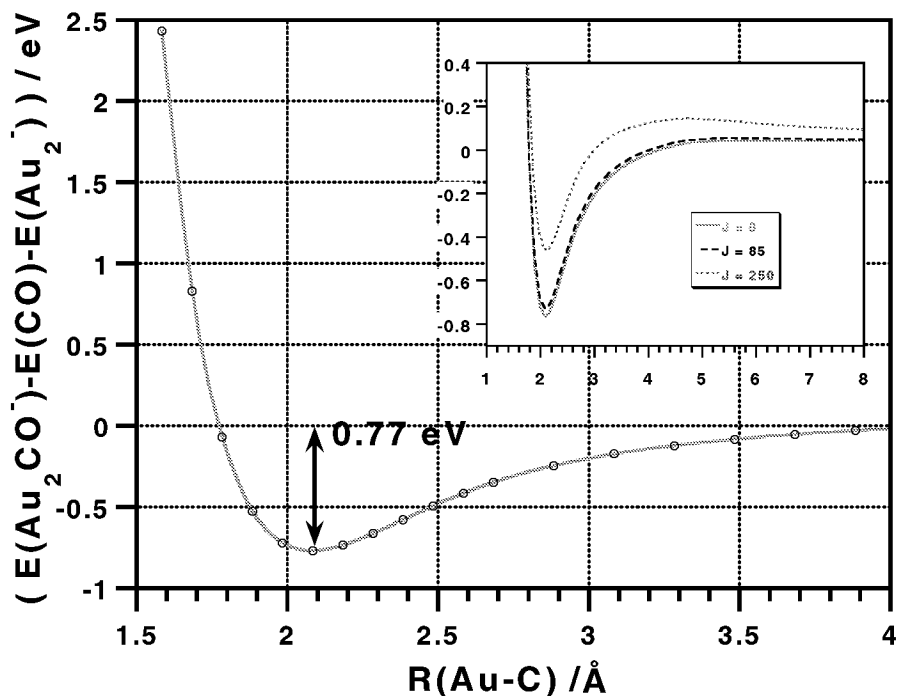


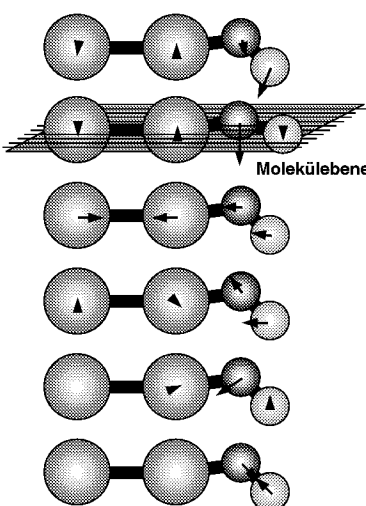
Abb. 6.11: Berechnete Energie des Au_2CO^- in Abhängigkeit vom Abstand zwischen dem Kohlenstoff- und dem dazu benachbarten Goldatom. Der Abstand der beiden Goldatome voneinander und der C-O-Bindungsabstand wurden bei der Rechnung festgehalten. Es tritt keine Energiebarriere für die Reaktion $\text{Au}_2^- + \text{CO} \rightarrow \text{Au}_2\text{CO}^-$ auf. Das kleine Bild zeigt dieselbe Energie unter Berücksichtigung des Zentrifugalpotentials bei verschiedenen Drehimpulsen (schematisch).

Diese Energie stellt eine Obergrenze für die Veränderung der Desorptionsschwelle E_0 durch das Zentrifugalpotential dar, denn es gilt:

$$E_{\text{Rot}} \propto J(J+1)/I ,$$

wobei J die Drehimpulsquantenzahl und I das Trägheitsmoment bezogen auf eine Achse senkrecht zur Hauptachse bezeichnen. Bei konstantem Gesamtdrehimpuls wird die Rotationsenergie während der Desorption also kleiner, weil sich die Dissoziationsprodukte Au_2^- und CO voneinander entfernen und das Trägheitsmoment I größer wird. Damit ist die Rotationsenergie in den für das Zentrifugalpotential relevanten Freiheitsgraden im Übergangszustand kleiner als 13 meV.

Die gerechneten Schwingungsfrequenzen des Au_2CO^- sind in Tab. 6.2 zusammengefaßt. Die zweite Schwingungsmode mit der Symmetrie A'' und einer Schwingungsenergie von 8.4 meV ist eine Schwingung senkrecht zur Ebene des Au_2CO^- . Die anderen Vibrationen verlaufen in der Ebene. Durch die fünfte Schwingungsmode mit der Symmetrie A' und einem Schwingungsquant von 47.8 meV wird die Au-C-Bindung am stärksten belastet. Wahrscheinlich ist die Desorption von CO auf die Anregung dieser Schwingung zurückzuführen. Die letzte aufgelistete Vibrationsmode entspricht der CO-Streckschwingung.

Schwingungsfrequenzen von Au_2CO^-	Normalkoordinaten
$46.7 \text{ cm}^{-1} = 5.8 \text{ meV}$	
$67.6 \text{ cm}^{-1} = 8.4 \text{ meV}$	
$125.6 \text{ cm}^{-1} = 15.6 \text{ meV}$	
$257.6 \text{ cm}^{-1} = 31.9 \text{ meV}$	
$385.6 \text{ cm}^{-1} = 47.8 \text{ meV}$	
$1697.4 \text{ cm}^{-1} = 210.5 \text{ meV}$	

Tab. 6.2: Berechnete Schwingungsfrequenzen des Au_2CO^- und die entsprechenden Normalkoordinaten.

Bestimmung der Desorptionsschwelle von Au_2CO^-

Die Energieschwelle E_0 für die Dissoziation von Au_2CO^- ist kleiner als die Photonenenergie des Anregungslaserimpulses von 1.5 eV. Andernfalls wäre eine Photodissoziation in einem Einphotonenprozeß nicht möglich.

Aus den *ab initio* Rechnungen sind die Schwingungsfrequenzen und Rotationskonstanten des Au_2CO^- und der Desorptionsprodukte bekannt. Deshalb läßt sich die Desorptionsbarriere E_0 aus der gemessenen Desorptionsrate $k_{\text{Desorption}} = 1/\tau_{\text{Desorption}}$ genauer abschätzen. Tab. 6.3 faßt die Werte für E_0 zusammen, die mit verschiedenen im folgenden beschriebenen Methoden im Rahmen der quantenmechanischen RRK- („qRRK-“) und der RRKM-Theorie ermittelt wurden.

Den kalten Cluster-Adsorbat-Anionen wurde vor der Anregung durch ein Anregungsphoton eine Vibrationstemperatur von $T_{\text{Vibr.}} = (200 \pm 20) \text{ K}$ zugeordnet, wie sie für das Pt_2Bz^- aus den „hot bands“ bestimmt werden konnte (siehe Kapitel 7.2). Für die Rotationstemperatur wurde wegen der effektiveren Kühlung der Rotationsfreiheitsgrade durch Heliumstöße in der Clusterquelle eine etwas kleinere Temperatur $T_{\text{Rot.}} = (150 \pm 50) \text{ K}$ angesetzt.

Methode	E_0 (enger Übergangszustand, „tTS“, siehe Kapitel 2.4) (untere Grenze)	E_0 (Mittelwert verschiedener loser Übergangszustände „ITS“, siehe Kapitel 2.4)
QRRK (Formel I in Kapitel 2.4) $h\nu_1 = 47.8 \text{ meV}$ (kritischer Oszillator) $h\nu = 54.5 \text{ meV} = \langle \nu_1 \rangle$	$(0.90 \pm 0.05) \text{ eV}$ $= (86.9 \pm 4.8) \text{ kJ/mol}$	
RRKM, Rotation über das Verhältnis der Zustandssummen $Q^\ddagger/Q$ nach [ROD 1] berücksichtigt, Formeln VIII, IX, X in Kapitel 2.4	$(0.64 \pm 0.05) \text{ eV}$ $= (61.8 \pm 4.8) \text{ kJ/mol}$	$(1.25 \pm 0.26) \text{ eV}$ $= (120.7 \pm 25.1) \text{ kJ/mol}$
RRKM, explizite Berücksichtigung aller Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade nach [ROD 1], Formeln VI, VII in Kapitel 2.4	$(0.56 \pm 0.05) \text{ eV}$ $= (54.1 \pm 4.8) \text{ kJ/mol}$	$(1.15 \pm 0.25) \text{ eV}$ $= (111.0 \pm 24.1) \text{ kJ/mol}$
$E(\text{Au}_2^-) + E(\text{CO}) - E(\text{Au}_2\text{CO}^-)$ (Dichtefunktionaltheorie, diese Arbeit)	$0.77 \text{ eV} = 74.3 \text{ kJ/mol}$	

Tab.6.3: Die Energiebarriere E_0 für die Decarbonylierung von Au_2CO^- , die aus der gemessenen Desorptionskonstante $k_{\text{Desorption}} = 1/\tau_{\text{Desorption}}$ nach der RRK- und der RRKM-Theorie berechnet wurden. Erläuterungen siehe Text. Die Photodissoziation kann mit 1.5 eV-Photonen eingeleitet werden, daher muß $E_0 < 1.5 \text{ eV}$ gelten. In der untersten Zeile ist der Energieunterschied zwischen Au_2CO^- und den Zerfallsprodukten angegeben, der im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie berechnet wurde (siehe vorhergehenden Abschnitt).

Die RRKM-Rechnungen wurden sowohl für „enge“ Übergangszustände, d.h. solche nahe der Geometrie des Au_2CO^- -Clusters (siehe Kapitel 2.4), als auch für verschiedene „lose“ Übergangszustände durchgeführt. Die Werte für E_0 , die unter der Annahme eines engen Übergangszustandes errechnet wurden, sind als untere Grenzen zu interpretieren. Die Modelle mit losem Übergangszustand unterscheiden sich durch die Wahl des Divisors, durch den die Frequenzen der Schwingungen, die bei der Desorption in Translationen oder Rotationen übergehen, geteilt werden (siehe Kapitel 2.4). Die in der Tabelle angegebenen Werte für E_0 ergeben sich durch Mittelung der Werte aus

Rechnungen mit den Divisoren 2 und 10. Rechnungen mit diesen Divisoren liefern für E_0 Ergebnisse, die sich um ungefähr 0.5 eV unterscheiden. Diese Unterschiede sind im angegebenen Fehler enthalten.

In die Rechnungen gehen außer den Schwingungsfrequenzen des Au_2CO^- auch die Schwingungsfrequenzen der Desorptionsprodukte Au_2^- und CO, die Rotationskonstante von Au_2CO^- und die Polarisierbarkeit α von CO ein. Diese Größen wurden durch Dichtefunktionalrechnungen wie folgt ermittelt: $h\nu_{\text{CO}} = 251.6$ meV, $h\nu_{\text{Au}_2^-} = 14.2$ meV, $B_{\text{Au}_2\text{CO}^-} = 67.5$ Ghz (bezogen auf die molekulare „Hauptachse“) bzw. 0.45 Ghz (bezogen auf die dazu senkrechten Achsen), $\alpha_{\text{CO}} = 4.07 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$ (bezogen auf die Längsachse).

Die Zustandsdichten und –summen, die in die Formeln der RRKM-Theorie eingehen, wurden mit dem Programm „Densum“ [BAR 1] durch exaktes Abzählen der Zustände berechnet.

In die Berechnung von E_0 nach der RRKM-Theorie mit expliziter Berücksichtigung der Rotationen in einem losen Übergangszustand (Tab. 6.3, vorletzte Zeile rechts) gehen die wenigsten Näherungen und die realistischsten Annahmen ein. Daher wird der Wert $E_0 = (1.15 \pm 0.25)$ eV als der genaueste unter den angegebenen Näherungswerten für die Desorptionsschwelle angesehen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Bindung des CO-Moleküls an das Au_2^- deutlich schwächer ist als die Bindung an Platin- oder Palladiumcluster, für welche Desorptionsschwellen von mehr als 2 eV gemessen wurden [GRU 1, SHI 2]. Beispielsweise liegt die Energiebarriere für die CO-Desorption von Pt_3CO^- bei $E_0 = (2.2 \pm 0.3)$ eV [SHI 2].

6.4 Zeitaufgelöste Messungen an $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$

Wie die Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren von Au_2CO^- , so enthalten auch die von $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ (Abb. 6.11) Informationen über die Relaxation der angeregten Elektronen und über die CO-Desorption.

Für kleine Verzögerungszeiten sind die Spektren für Bindungsenergien größer als die Elektronenaffinität identisch mit dem konventionellen 3.1 eV-Photoelektronenspektrum von $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$. Die führenden Peaks bei 1.76 eV und bei

Abb. 6.12 (s. vorherige Seite): Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls von $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ (links). Konventionelle Photoelektronenspektren von $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ und $\text{Pt}_2(\text{CO})_4^-$ (Photonenenergie $h\nu = 3 \text{ eV}$) werden auf der rechten Seite gezeigt. Das konventionelle Photoelektronenspektrum von $\text{Pt}_2(\text{CO})_4^-$ im Vergleich mit dem Anregungs-Abfrage-Spektrum von $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ bei einer Verzögerungszeit von 500 ps dargestellt. Von dem genannten wurden zur Untergrundkorrektur das Elektronensignal durch den Anregungsimpuls abgezogen. Desweiteren wurde ein Teil des reinen Abfragespektrums subtrahiert, so daß das Elektronensignal bei kleinen Bindungsenergien unterhalb der Elektronenaffinität von $\text{Pt}_2(\text{CO})_4^-$ ($EA \approx 1.5 \text{ eV}$) im korrigierten Spektrum gleich Null wurde. Auf diese Weise wurde der Untergrund durch die Photoemission aus noch nicht zerfallenen Cluster-Adsorbat-Systemen näherungsweise berücksichtigt. In den in der linken Spalte dargestellten Spektren ist dagegen nur der Beitrag des Anregungsimpulses abgezogen.

2.03 eV Bindungsenergie (1. Peak / 2. Peak in Abb. 6.12 oben) entsprechen einer CO-Schwingungsprogression beim Übergang in den elektronischen Grundzustand des neutralen $\text{Pt}_2(\text{CO})_5$. Sie werden der Photoemission aus dem $2\pi^*$ -artigen Orbital des CO zugeordnet, das im neutralen $\text{Pt}_2(\text{CO})_5$ die Rolle des LUMO übernimmt [GAN 4, SCH 3]. Die beobachtete Schwingungsfeinstruktur entspricht der Anregung der CO-Streckschwingung. Aus dem Abstand der Peaks bestimmt sich das Schwingungsquant der CO-Streckschwingung zu $h\nu = (270 \pm 10) \text{ meV}$ in Übereinstimmung mit den Messungen von Ganteför *et al.* [GAN 4].

An der Intensität der Photoemission im Bindungsenergiebereich unterhalb der Elektronenaffinität des $\text{Pt}_2(\text{CO})_5$ von $E_{\text{Bind.}} = 0 \text{ eV}$ bis $E_{\text{Bind.}} = 1.5 \text{ eV}$ läßt sich die Besetzung der angeregten Zustände direkt verfolgen. Abb.6.13 a) zeigt die integrierte Intensität für die obersten angeregten Zustände bei Bindungsenergien von 0 eV bis 0.8 eV. Abb. 6.13 b) zeigt die Intensität für alle angeregten Zustände von 0 eV bis 1.5 eV. Die Elektronenintensitäten wurden wieder auf die Elektronenintensität durch den Abfrageimpuls normiert.

Unter Berücksichtigung der Laserimpulsbreite ergibt die Anpassung eines Ratenmodells als charakteristische Zeit für die elektronische Relaxation durch Elektron-Elektron-Stöße

$$\tau_{\text{El.-El.}} < 20 \text{ fs}$$

und für die Zeitkonstante des Energieabflusses in das Phononensystem

$$\tau_{\text{El.-Vib.}} = (36 \pm 12) \text{ fs.}$$

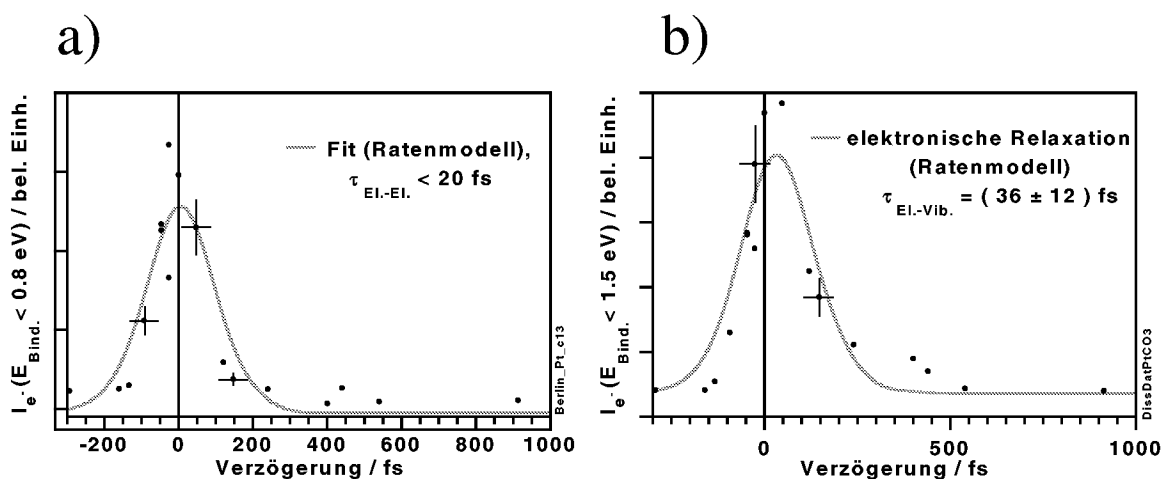


Abb. 6.12 : a) Integrierte Elektronenintensität im Bindungsenergiebereich unterhalb von $E_{\text{Bind.}} = 0.8$ eV in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls. Diese ist ein Maß für die Population der höchsten besetzten Zustände des $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$. Die Abnahme der Intensität spiegelt die Relaxation des Elektronensystems durch Elektron-Elektron-Stöße wider. Ein Fit unter Anwendung des Ratenmodells (Gleichung Seite 62) zeigt, daß die Zeitkonstante für diese Relaxation unter 20 fs beträgt (graue Kurve). b) Integrierte Elektronenintensität im Bindungsenergiebereich unterhalb von $E_{\text{Bind.}} = 1.5$ eV in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls. Diese ist ein Maß für die Population der aller besetzten Zustände des $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$. Die Abnahme der Intensität spiegelt die Thermalisierung der Anregungsenergie durch die Elektron-Phonon-Kopplung wider. Dabei fließt ein Teil der Energie in das Schwingungssystem ab. Ein Fit unter Anwendung des Ratenmodells ergibt für die Zeitkonstante dieses Prozesses den Wert $\tau_{\text{El.-Vib.}} = (36 \pm 12)$ fs.

Diese Zeiten sind deutlich kürzer als die entsprechenden Zeiten für das Au_2CO^- . Ein detaillierterer Vergleich der Ergebnisse für die verschiedenen Cluster-Adsorbat-Systeme wird in Abschnitt 6.4 durchgeführt.

Mit anwachsenden Verzögerungszeiten wird das Intensitätsverhältnis der beiden schwingungsaufgelösten, Peaks 2 ($\nu=1$, 2.03 eV) zu Peak 1 ($\nu=0$, 1.76 eV), größer. Das Spektrum verliert seine Struktur und wird flacher (Abb. 6.12). Die Photoelektronenspektren der ungesättigten Pt-Adsorbatcluster $\text{Pt}_2(\text{CO})_n^-$ ($n = 1, 2, 3$) zeigen keinen schwingungsaufgelösten Grundzustandspeak, wie mit normaler Photoemission kürzlich gezeigt wurde [SCH 3, GAN 4]. Die Veränderungen in den zeitaufgelösten Spektren entsprechen daher einem kontinuierlichen Übergang vom gesättigten Pentacarbonylcluster zum ungesättigten Tetracarbonylcluster $\text{Pt}_2(\text{CO})_4^-$. Dieser Übergang ist gleichbedeutend mit der Photodesorption eines CO-Moleküls:

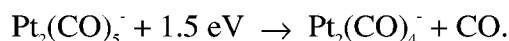


Abb. 6.14 zeigt das Intensitätsverhältnis der beiden schwingungsaufgelösten Peaks, $I_e(\text{Peak 2}) / I_e(\text{Peak 1})$, in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit.

Zur Bestimmung der Intensität der desorbierten Cluster wurde bei der Auswertung das relative Peakverhältnis $v=0$ zu $v=1$ anstatt der absoluten Elektronenintensität verwendet. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß nicht nur die dissoziierten Cluster, sondern auch undissoziierte Cluster-Adsorbat-Systeme zu der Intensität zwischen 1.8 und 2.3 eV beitragen, also in dem Bereich der beiden ausgewerteten Peaks. Dieser Anteil wurde folgendermaßen berücksichtigt:

$$I_{El.,Peak1} = a \cdot N_{ganz} + b \cdot N_{zerfallen}$$

$$I_{El.,Peak2} = c \cdot N_{ganz} + d \cdot N_{zerfallen}$$

Die Koeffizienten a , b , c und d enthalten dabei die Abhängigkeit der Photoemission von der Bindungsenergie und die Wirkungsquerschnitten. N_{ganz} bezeichnet die Anzahl undissozierter Cluster, $N_{zerfallen}$ die Anzahl von Clustern, die schon zerfallen sind.

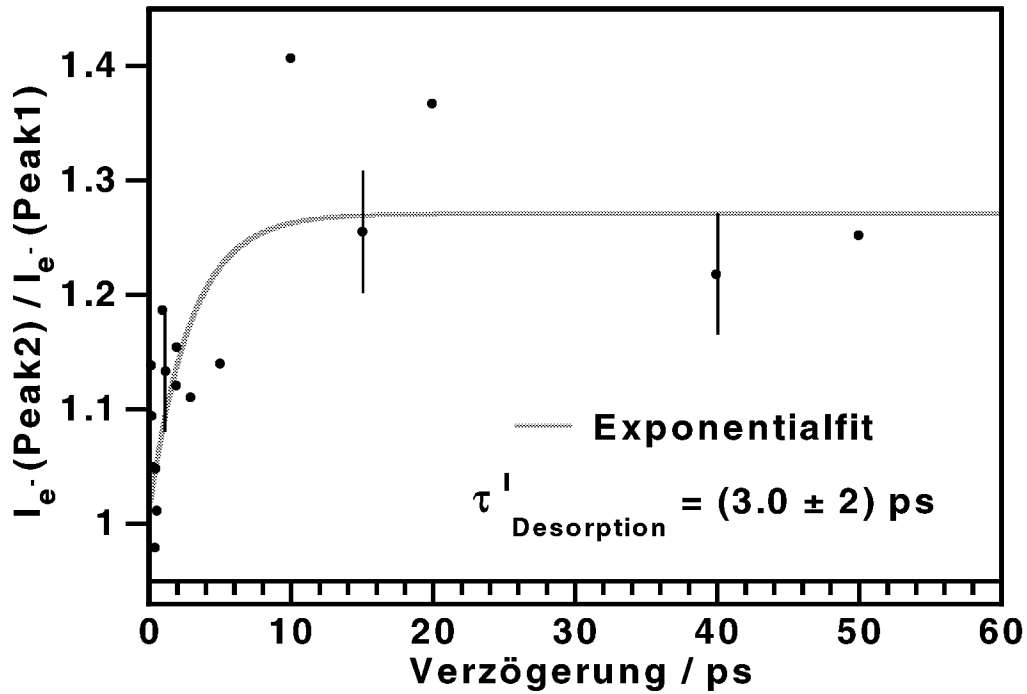


Abb. 6.14 : Photofragmentation von $Pt_2(CO)_5^-$. Dargestellt ist das Verhältnis des schwingungsaufgelösten 2. Peaks des Spektrums ($v=0$, Integrationsbereich: $E_{Bind.} = \text{Peakmaximum} - 155 \text{ meV}$ bis $E_{Bind.} = \text{Peakmaximum} + 155 \text{ meV}$) zum 1. Peak ($v=1$, Integrationsbereich $\text{Peakmaximum} - 115 \text{ meV}$ bis $\text{Peakmaximum} + 115 \text{ meV}$).

Setzt man ein Exponentialgesetz für die Desorption an, so gilt:

$$N_{\text{ganz}} = (A \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Desorption}}}} + B)$$

$$\text{und } N_{\text{zerfallen}} = A \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Desorption}}}}),$$

wobei A die Anzahl der Cluster-Adsorbat-Systeme, die irgendwann zerfallen, bezeichnet und B die Anzahl der Clusteradsorbate, die nicht zerfallen. $A+B = N_0$ steht für die Gesamtzahl der spektroskopierten Systeme. Man erhält:

$$\frac{I_{\text{El.,Peak1}}}{I_{\text{El.,Peak2}}} = \frac{(a-b) \cdot A \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Desorption}}}} + a \cdot B + b \cdot A}{(c-d) \cdot A \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Desorption}}}} + c \cdot B + d \cdot A}$$

Die Eliminierung linear abhängiger Parameter liefert⁵:

$$\frac{I_{\text{El.,Peak1}}}{I_{\text{El.,Peak2}}} = \frac{f \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Desorption}}}} + 1}{g \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{\text{Desorption}}}} + h}$$

mit

$$f = \frac{(a-b)}{(a \cdot \frac{B}{A} + b)}, \quad g = \frac{(c-d)}{(a \cdot \frac{B}{A} + b)} \quad \text{und} \quad h = \frac{(c \cdot \frac{B}{A} + d)}{(a \cdot \frac{B}{A} + b)}.$$

Ein Least-Squares-Fit nach dieser Formel an die Daten (Abb. 6.13) liefert:

$$\tau_{\text{Desorption}} = (3.0 \pm 2) \text{ ps.}$$

⁵ Von den ursprünglichen Parametern A, B, a, b, c, d und $\tau_{\text{Desorption}}$ kann ein Parameter über die Beziehung $A/N_0 + B/N_0 = 1$ ersetzt werden. Ein weiterer fällt weg, weil die Multiplikation der Parameter a, b, c, d mit einem konstanten Faktor zum selben Peakverhältnis führt und deshalb durch einen dieser Parameter gekürzt werden kann. Außerdem sind die Verhältnisse a/c und b/d aus den Photoelektronenspektren des $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^+$ und $\text{Pt}_2(\text{CO})_4^+$ bekannt.

Die CO-Desorption verläuft beim $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ also um eine Größenordnung langsamer als beim Au_2CO^- . Eine Ursache hierfür ist die vermutlich höhere Energieschwelle für die CO-Desorption von $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ im Vergleich zu Au_2CO^- (siehe dazu auch den nächsten Abschnitt). Außerdem weist das $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ eine größere Anzahl von Atomen und damit eine größere Anzahl von Freiheitsgraden auf ($12 \cdot 3 - 6 = 30$ Vibrationsfreiheitsgrade gegenüber $4 \cdot 3 - 6 = 6$ beim Au_2CO^-), auf die sich die Anregungsenergie verteilt. Ein detaillierter Vergleich der unterschiedlichen Zeitskalen für die Desorptionprozesse in den verschiedenen untersuchten Systemen findet sich in Abschnitt 6.6.

Aus den für die Fitparameter f, g und h abgeleiteten Werten und den aus den Photoelektronenspektren bekannten Verhältnissen a/c und b/d lassen sich im Prinzip c/d als Maß für die relativen Wirkungsquerschnitte für die Photoemission aus $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ und $\text{Pt}_2(\text{CO})_4^-$ sowie B/A als Maß für den Anteil der Cluster, die ein 1.5 eV-Photon absorbieren, berechnen. Trotz der Streuung der Meßpunkte und der daraus resultierenden Fehler der Fitparameter lassen sich in unserem Fall folgende Größenordnungen angeben:

$$c/d \approx 1 \quad \text{und} \quad B \leq 90 \% * A \Rightarrow B \leq 50 \% * (A+B)$$

Das heißt, daß die Wirkungsquerschnitte für die Photoemission im Bereich der schwingungsaufgelösten Peaks für den Ursprungscluster und für das Desorptionsprodukt von der gleichen Größenordnung sind. Zusätzlich kann festgehalten werden, daß mehr als 50 % der spektroskopierten Cluster-Adsorbat-Systeme ein 1.5 eV-Photon absorbieren und irgendwann zerfallen.

Bestimmung der Energieschwelle für die Desorption



Bei der Berechnung der Energieschwelle E_0 für die $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^- \rightarrow \text{Pt}_2(\text{CO})_4^- + \text{CO}$ aus der Zeitkonstante nach der quantenmechanischen RRK-Theorie (Formel IV. in Kapitel 2.4) wird der Entartungsgrad der Reaktion, bezeichnet mit e , benötigt. Dieser ist durch die Anzahl der CO-Moleküle gegeben, die nach der Anregung mit 1.5 eV-Photonen desorbieren können. Verschiedene CO-Moleküle an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen können unterschiedliche Desorptionsschwellen haben.

Die Geometrie des $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ und die Bindungsenergien der einzelnen CO-Moleküle sind nicht bekannt, jedoch unterscheiden sich die mit verschiedenen möglichen Entartungsgraden ($e = 1$ bis 5) berechneten Werte für E_0 nur um maximal 0.12 eV.

Daher läßt sich als Näherungswert für E_0 das arithmetische Mittel für alle möglichen Entartungsgrade angeben:

$$E_0 = (0.55 \pm 0.11) \text{ eV} = (53.1 \pm 10.6) \text{ kJ/mol.}$$

Der Einfluß des Entartungsgrades der Reaktion ist dabei im angegebene Fehler enthalten.

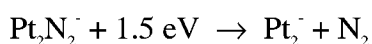
Verglichen mit aus der Literatur bekannten Dissoziationsschwellen für Platin-Carbonyl-Cluster ist dieser Wert sehr niedrig. Aus Stoßexperimenten und Messungen der Photodesorption wurden für $\text{Pt}_n(\text{CO})_m^-$ mit $m \geq 3$ Dissoziationsschwellen im Bereich von $E_0 \approx 2$ eV und darüber abgeleitet [GRU 1, SHI 1]. Es ist nicht ersichtlich, warum die CO-Moleküle an Platindimere viel schwächer gebunden sein sollten. Vermutlich ist die niedrige Desorptionsschwelle auf die zu stark vereinfachte Beschreibung der Dissoziation durch die quantenmechanische RRK-Theorie zurückzuführen. *Ab initio* Rechnungen zu den möglichen Reaktionswegen und Übergangszuständen und darauf aufbauende Rechnungen nach der RRKM-Theorie könnten den Sachverhalt klären.

Geometrieüberlegungen führen zu dem Schluß, daß eine Anordnung mit zwei oder drei äquivalenten CO-Molekülen, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit desorbieren können, wahrscheinlich ist.

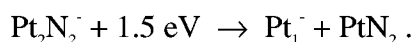
6.5 Zeitaufgelöste Messungen an Pt_2N_2^-

Die Photodissoziation von Pt_2N_2^- verläuft sehr viel langsamer als die von Au_2CO^- oder $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$. Abb. 6.15 zeigt die Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren von Pt_2N_2^- in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragelaserimpuls.

Für große Verzögerungszeiten ab ungefähr 30 ps wächst ein Doppelpeak bei $E_{\text{Bind.}} = 2.25$ eV aus dem Untergrund heraus. Außerdem bildet sich eine kleinere Struktur bei $E_{\text{Bind.}} = 1.95$ eV aus. Der Vergleich mit den Photoelektronenspektren von Pt_1^- und Pt_2^- deutet darauf hin, daß das Pt_2N_2^- nach der Anregung durch den 1.5eV-Laserimpuls fragmentiert. Wahrscheinlich sind zwei Dissoziationspfade an der Photodissoziation von Pt_2N_2^- beteiligt, von denen einer zu Pt_1^- als einem Dissoziationsprodukt führt, der andere zu Pt_2^- . Der Doppelpeak bei $E_{\text{Bind.}} = 2.25$ eV und die Struktur bei $E_{\text{Bind.}} = 1.95$ eV können der Photoemission aus Pt_2^- zugeordnet werden (siehe Abb. 6.15 unten rechts, Abb. 6.16 und [HO 3]). Das legt die Vermutung nahe, daß ein Teil der Pt_2N_2^- -Cluster gemäß



dissoziiert. Allerdings ist die Intensität des 1.95 eV-Peaks in den Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren im Verhältnis zum Doppelpeak deutlich geringer als in den Photoelektronenspektren von Pt_2^- . Das läßt sich erklären, wenn ein Teil der Pt_2N_2^- -Cluster unter Bildung von Pt_1^- zerfällt:



Das Photoelektronenspektrum des Monomers Pt_1^- weist im betrachteten Bindungsenergiebereich einen Doppelpeak bei fast genau derselben Bindungsenergie wie das Photoelektronenspektrum von Pt_2^- auf (siehe Abb. 6.15 unten rechts und 6.16). Die Verschiebung der Doppelpeaks gegeneinander in Abb. 6.16 ist darauf zurückzuführen, daß die Genauigkeit der Energiemessung zum Zeitpunkt der Messungen durch ein Kontaktpotential im Elektronenspektrometer auf $\Delta E = \pm 100$ meV beschränkt war. In Wirklichkeit liegen die Pt_1^- - und die Pt_2^- -Peaks nur um einige meV auseinander [HO 3, MOO 1].

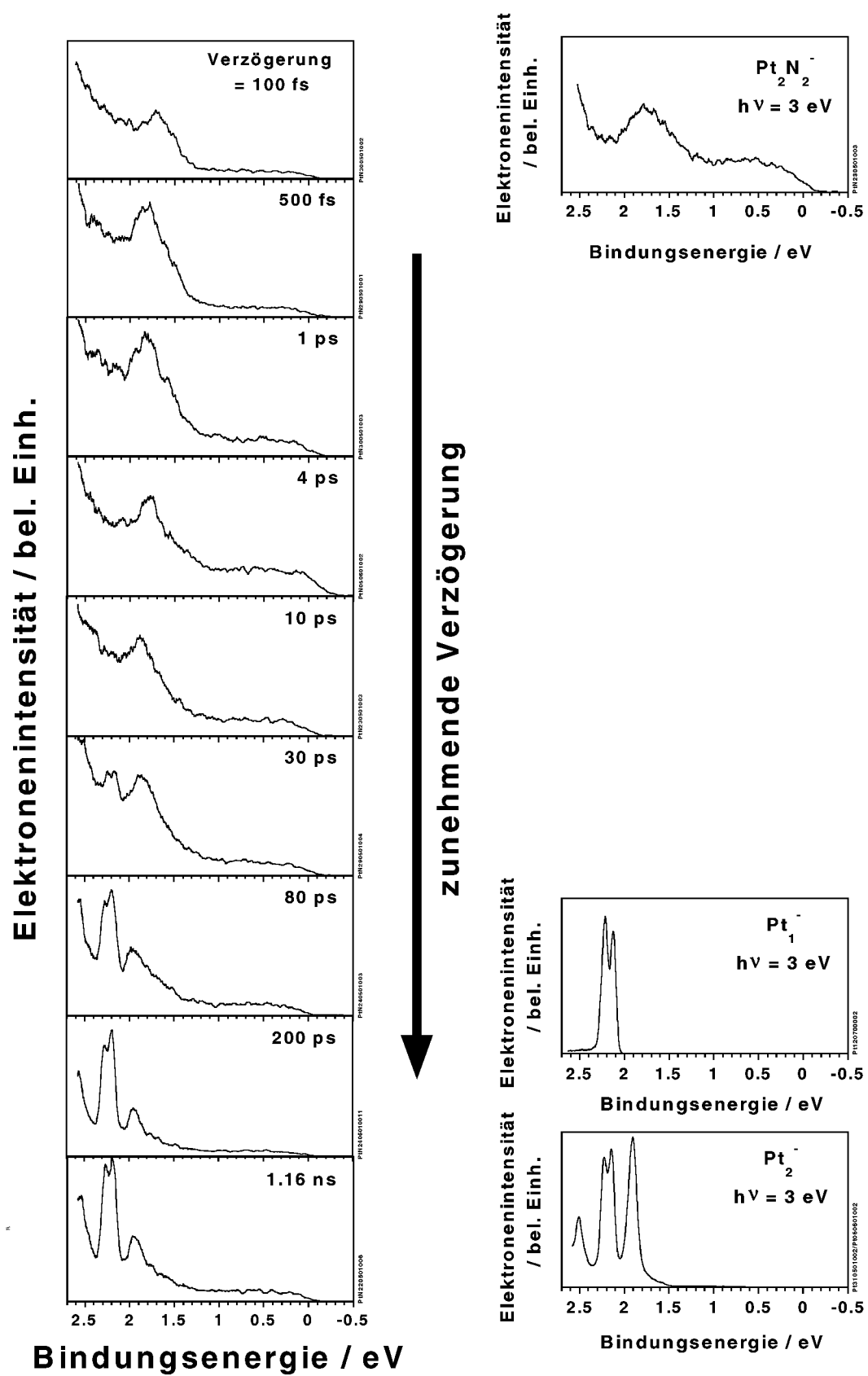


Abb. 6.15: Beschriftung nächste Seite.

Abb. 6.15 (vorherige Seite): Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren von Pt_2N_2^- (links). Rechts sind konventionelle, nicht-zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Pt_2N_2^- , Pt_1^- und Pt_2^- gezeigt. Mit zunehmender Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfragelaserimpuls wachsen ein Doppelpeak bei $E_{\text{Bind.}} = 2.25$ eV und eine kleinere Struktur bei $E_{\text{Bind.}} = 1.95$ eV aus dem Untergrund heraus. Diese Strukturen lassen sich als Überlagerung eines Pt_2^- - und eines Pt_1^- -Signals erklären. Das Pt_2N_2^- dissoziiert offenbar. Das Elektronensignal bei geringen Bindungsenergien bis zu $E_{\text{Bind.}} \approx 1.5$ eV ist auf 2-Photonen-Emission aus Pt_2N_2^- zurückzuführen (siehe das Nur-Abfrage-Photoelektronenspektrum oben rechts). Die Relaxation des Elektronensystems kann wegen dieses Untergrundes nicht beobachtet werden.

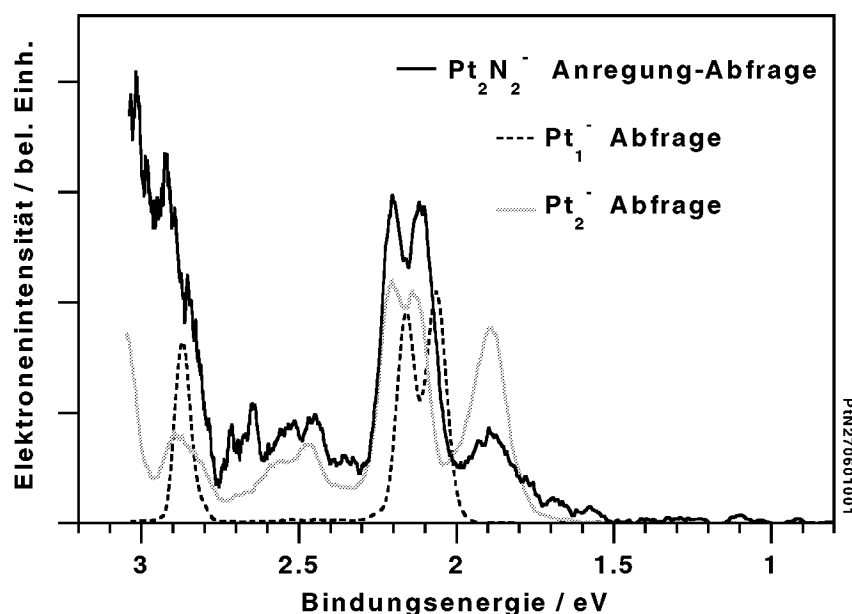


Abb. 6.16: Das Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektrum (Verzögerungszeit > 1 ns) von Pt_2N_2^- im Vergleich mit den Photoelektronenspektren von Pt_1^- und Pt_2^- . Zum Pt_2N_2^- -Spektrum trägt sowohl Photoemission aus Pt_1^- als auch aus Pt_2^- bei. Die Verschiebung der Peaks gegeneinander ist darauf zurückzuführen, daß die Genauigkeit der Energiemessung zum Zeitpunkt der Messungen durch ein Kontaktpotential im Elektronenspektrometer auf $\Delta E = \pm 100$ meV beschränkt war. In Wirklichkeit liegen die Pt_1^- - und die Pt_2^- -Peaks nur um einige meV auseinander [HO 3, MOO 1]. Um einen größeren Teil des Valenzbereiches überblicken zu können, wurden alle Spektren mit einem Nd:YAG-Laser, der mit dem Femtosekundenlasersystem synchronisiert war, aufgenommen. Die Photonenenergie betrug $h\nu = 3.5$ eV. Von dem Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren wurden das Nur-Anregungs-Spektrum und 90% des reinen Abfragespektrums abgezogen, um die jeweiligen Untergründe zu eliminieren und die Strukturen im Spektrum klarer sehen zu können.

Die Dissoziation des Pt_2N_2^- wird durch ein einzelnes 1.5 eV-Photon eingeleitet, wie die Abhängigkeit der Intensität des Doppelpeaks von der Intensität des Anregungslaserimpulses zeigt (Abb. 6.17): Sie steigt linear mit der Laserintensität an, d. h., bei der Dissoziation handelt es sich um einen Ein-Photonen-Prozeß. Daraus folgt, daß die Energieschwelle für die Dissoziation des Clusters E_0 kleiner ist als 1.5 eV.

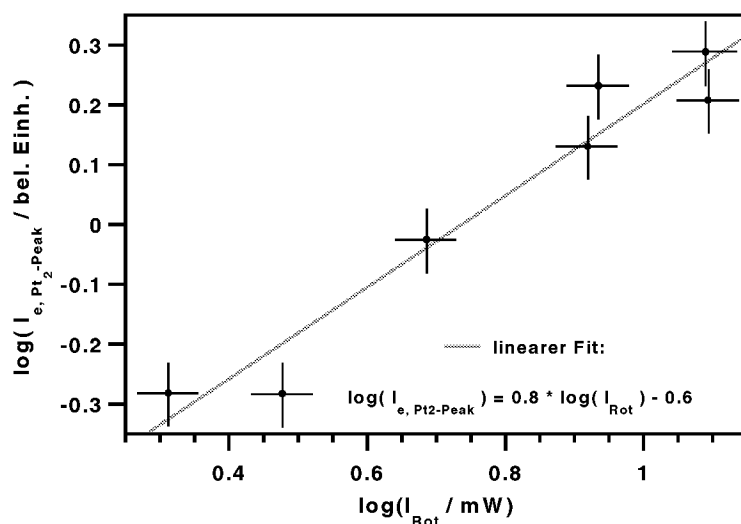


Abb. 6.17: Intensität des Doppelpeaks bei $E_{\text{Bind.}} = 2.25 \text{ eV}$, aufgetragen gegen die Intensität des Anregungsimpulses. Die Steigung in der doppeltlogarithmischen Darstellung ist $(0.8 \pm 0.1) \approx 1$, das heißt, zur Dissoziation von Pt_2N_2^- wird ein einziges 1.5 eV -Photon benötigt. Die Energieschwelle für die Dissoziation E_0 ist kleiner als 1.5 eV .

Die Intensität des herauswachsenden Doppelpeaks in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit ist in Abb. 6.18 dargestellt. Zur Normierung wurde die Peakintensität wieder durch die integrierte Intensität des Nur-Abfragespektrums dividiert. Der Anstieg des Doppelpeaks läßt sich unter der Annahme eines Zerfalls des Pt_2N_2^- gemäß einem Exponentialgesetz beschreiben. Ein entsprechender Fit liefert für die Zerfallskonstante:

$$\tau_{\text{Dissoziation}} = (100 \pm 25) \text{ ps}$$

Damit dauert der zugrundeliegende Prozeß mehr als 30mal bzw. 200mal so lange wie die CO-Desorption beim $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ bzw. Au_2CO^- .

Die langsame Dissoziation und die verschiedenen Zerfallskanäle könnten darauf hindeuten, daß das Pt_2N_2^- nach der Anregung seine Geometrie ändert, ehe es fragmentiert. Einen solchen Vorgang würde man insbesondere dann erwarten, wenn der Stickstoff dissoziativ an das Pt_2^- -Dimer angelagert wird. In einem solchen Fall müßten sich die Atome des Pt_2N_2^- bei einer Fragmentation erst wieder

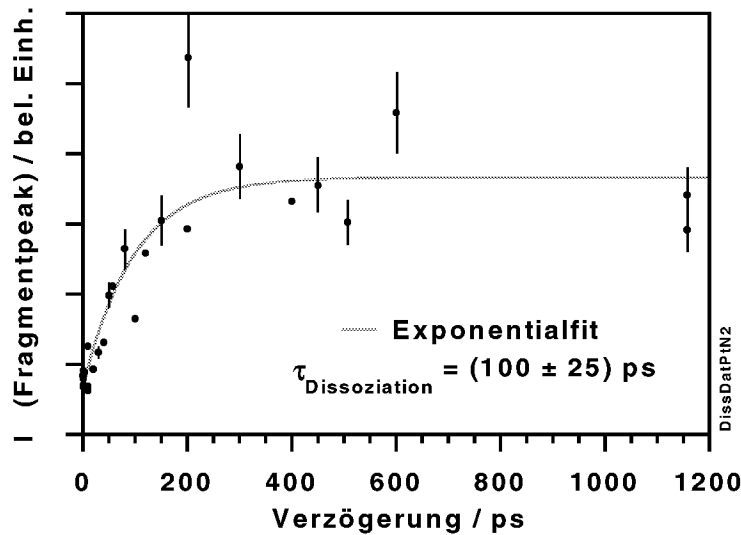


Abb. 6.18: Photofragmentation des Pt_2N_2^- . Aufgetragen ist die Intensität der untergrundkorrigierten Doppelpeaks bei $E_{\text{Bind.}} = 2.25 \text{ eV}$ (Integrationsbereich: 0.3 eV um den Schwerpunkt der Peaks herum) gegen die Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abfrageimpuls. Die Fragmentation läuft auf einer erheblich längeren Zeitskala ab als die CO-Desorption von Au_2CO^- oder $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$.

annähern. Eine Emission einzelner Stickstoffatome ist nämlich wegen der hohen Bindungsenergie von N_2 ($E_{\text{Diss.}} = 7.37 \text{ eV}$, [DEM 1]) energetisch nicht möglich. Tatsächlich wurde in *ab initio* Rechnungen ein stabiles lineares Isomer N-Pt-Pt-N gefunden, in dem der Stickstoff dissoziiert an das Platin angelagert ist. Die Pt-Pt-Bindungslänge beträgt in diesem Isomer $2.42 \text{ \AA}$ und ist damit gegenüber der Bindungslänge in nicht reagiertem Pt_2^- ($2.71 \text{ \AA}$) verkürzt. Die Pt-N-Bindungslänge beträgt $1.75 \text{ \AA}$. Ein stabiles negativ geladenes Isomer mit nichtdissoziativ gebundenem Stickstoff wurde nicht gefunden.

Die integrierte Elektronenintensität im Nur-Anregungsphotoelektronenspektrum steigt mit der dritten Potenz des roten Anregungslaserimpulses an, d.h., diese Elektronen werden in einem 3-Photonen-Prozeß emittiert. Daraus kann man für die Elektronenaffinität von Pt_2N_2^- einen Wert von $\text{EA}(\text{Pt}_2\text{N}_2^-) = 3 \cdot h\nu - E_{\text{kin, max}} = (2.8 \pm 0.2) \text{ eV}$ ableiten⁶. Das Nur-Abfrage-Photoelektronenspektrum (Abb. 6.15 rechts oben) ist daher im wesentlichen auf Zwei-Photonen-Photoemission aus tiefer liegenden Zuständen zurückzuführen. Dieses Zweiphotonensignal überdeckt als konstanter Untergrund in den Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektren in Abb. 6.15 den Bereich geringer

⁶ Das Nur-Anregungsspektrum reicht bis zu einer kinetischen Energie von $E_{\text{kin, max}} = (1.7 \pm 0.2) \text{ eV}$.

Bindungsenergien von -0.1 eV bis 1.5 eV. Die Relaxation des Elektronensystems läßt sich deswegen nicht beobachten.

Obwohl CO und N₂ isoelektronisch sind, laufen nach der Anregung von Pt₂N₂⁻ offensichtlich andere Prozesse ab als bei der CO-Desorption von Au₂CO⁻ und Pt₂(CO)₅⁻. Das homonukleare N₂-Molekül kann sehr viel eher seitlich an Metalldimere anlagern als das CO mit seinem basischen C-Atom (siehe Kap. 6.1). Das bedingt eine größere Wahrscheinlichkeit für eine dissoziative Bindung und führt zu Metall-Adsorbat-Systemen mit einer anderen geometrischen Struktur, womit die unterschiedlichen Dissoziationsraten plausibel erscheinen.

6.6 Vergleich der Desorptions- und Relaxationsdynamik von Au₂CO⁻, Pt₂(CO)₅⁻ und Pt₂N₂⁻

In Tab.6.4 sind die Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen an Au₂CO⁻, Pt₂(CO)₅⁻ und Pt₂N₂⁻ zusammengefaßt. $\tau_{\text{El.-El.}}$ bezeichnet dabei die Zeitkonstante für die Relaxation der angeregten Elektronen durch Elektron-Elektron-Stöße, $\tau_{\text{El.-Vibr.}}$ ist die Zeitkonstante für den Energieabfluß in das Schwingungssystem durch Elektron-Phonon-Kopplung und $\tau_{\text{Desorption}}^I$ ist die Zeitkonstanten für die CO-Desorption, die aus dem Anwachsen der Peaks, die den Dissoziationsprodukte zugeordnet werden konnten, ermittelt wurde.

$\tau_{\text{Desorption}}^{\text{II}}$ bezeichnet für das Au₂CO⁻ die Zeitkonstante für die Desorption, die aus dem Intensitätsabfall des Elektronensignals bei geringen Bindungsenergien bestimmt wurde (siehe Kapitel 6.2). Auch die aus den Desorptionsraten abgeleiteten Energieschwellen sind aufgeführt.

Die Geschwindigkeit der Relaxation des Elektronensystems durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist in Au₂CO⁻ größer als in Pt₂(CO)₅⁻. Die sehr schnelle Relaxation in Pt₂(CO)₅⁻, die in weniger als 20 fs abläuft, läßt sich mit einer hohen Zustandsdichte im Bereich bis zu 1.5 eV über der Fermikante erklären. Diese wird durch die Platin d-Orbitale verursacht. Dichtliegende Zustände ermöglichen eine schnelle Relaxation, weil den Elektronen nach jedem Stoß Niveaus passender Energie zur Verfügung stehen, in die sie streuen können. Pontius *et al.* konnten diese sehr schnellen elektronischen Relaxationen aufgrund der hohen Zustandsdichte für reine Platincluster nachweisen [PON 2]. Die Elektronenrelaxation in Au₂CO⁻ verläuft etwas langsamer als die in Pt₂(CO)₅⁻, weil Gold mit seiner abgeschlossenen d-Schale nur eine viel geringere Zustandsdichte im fraglichen Energiebereich zur Verfügung stellt. Außerdem besitzt das Au₂CO⁻ weniger Liganden, daher ist eine geringere Aufspaltung

	Au_2CO^-	$\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$	Pt_2N_2^-
$\tau_{\text{El.-El.}}$	$(65 \pm 20) \text{ fs}$	$< 20 \text{ fs}$	-
$\tau_{\text{El.-Vibr.}}$	$(130 \pm 40) \text{ fs}$	$(34 \pm 12) \text{ fs}$	
$\tau_{\text{Desorption}}^{\text{I}}$	$(470 \pm 50) \text{ fs}$	$(3 \pm 2) \text{ ps}$	$\tau_{\text{Dissoziation}} =$ $(100 \pm 25) \text{ ps}$
$\tau_{\text{Desorption}}^{\text{II}}$	$(460 \pm 100) \text{ fs}$	-	-
E_0	$(0.90 \pm 0.05) \text{ eV}$ (qRRK-Modell) $(1.15 \pm 0.25) \text{ eV}$ (RRKM-Modell) $\Delta E = 0.77 \text{ eV}$ (DF-Theorie)	$(0.55 \pm 0.11) \text{ eV}$ (qRRK-Modell)	-

Tab.6.4: Zeitkonstanten für die Relaxation des angeregten Elektronensystems durch Elektron-Elektron-Stöße ($\tau_{\text{El.-El.}}$), durch Energieabfluß in das Schwingungssystem aufgrund von Elektron-Phonon-Kopplung ($\tau_{\text{El.-Vibr.}}$) und für die Desorption des Liganden ($\tau_{\text{Desorption}}^{\text{I}}$, $\tau_{\text{Desorption}}^{\text{II}}$). $\tau_{\text{Desorption}}^{\text{I}}$ ist die Zeitkonstante für die Desorption, die aus den Anwachsen der Fragment-Peaks ermittelt wurde. $\tau_{\text{Desorption}}^{\text{II}}$ bezeichnet die Zeitkonstante der CO-Desorption von Au_2CO^- , die aus dem Intensitätsabfall des Elektronensignals bei geringen Bindungsenergien bestimmt wurde (siehe Kapitel 6.2). Sie stimmt mit der Dissoziationskonstante gut überein, die aus dem Anwachsen des Au_2^- -Peaks abgeleitet wurde ($\tau_{\text{Desorption}}^{\text{I}}$). Der nach der quantenmechanischen RRK-Theorie abgeleitete Wert für die Desorptionsschwelle E_0 von Au_2CO^- (graue Schrift) ist etwas kleiner als die nach der RRKM-Theorie bestimmten Dissoziationsschwelle von $\text{Au}_2(\text{CO})^-$. Für die Dissoziationsschwelle von $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ ergibt sich nach der quantenmechanischen RRK-Theorie ein unglaublich niedriger Wert. Hier tritt die begrenzte Genauigkeit dieser einfachen Theorie deutlich zutage.

der Orbitale durch Hybridisierung zu erwarten. Warum die Elektronenrelaxation im Pt_2N_2^- so langsam abläuft, ist noch nicht geklärt. Verglichen mit größeren Systemen ist die elektronische Relaxation in den untersuchten Clustern recht schnell. Als Relaxationszeit des Elektronensystems in Gold-Nanopartikeln wurden ungefähr 500 fs angegeben [LIN 1]. Auch für Platinoberflächen liegt diese Zeit in der Größenordnung von einigen Hundert Femtosekunden [DEL 1]. Die Zeitkonstanten für den Energieabfluß aus dem Elektronensystem in das Schwingungssystem sind in der gleichen Größenordnung wie die Zeitkonstanten der elektronischen Relaxationen und nehmen ebenfalls in der Reihenfolge Au_2CO^- - $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ ab. Für Gold- und Platinsysteme (Nanopartikel,

Oberflächen) betragen die veröffentlichten Zeitkonstanten für die Kühlung des Elektronensystems durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung einige Picosekunden [CAI 1, CAI 2, DEL 1, HER 1, HIB 1, HIB 2, LIN 1, PLE 1].

Die CO-Desorption verläuft in den untersuchten Systemen auf einer deutlich langsameren Zeitskala als die Relaxationsprozesse. Die CO-Desorption im Au_2CO^- verläuft ungefähr sechsmal so schnell wie für das $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$. Das liegt einerseits an der wahrscheinlich höheren Energieschwelle für die CO-Desorption im $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ (Zum kleineren Wert nach der RRK-Theorie siehe die Diskussion weiter oben und in der Beschriftung von Tab. 6.4). Andererseits ist die langsamere CO-Desorption im $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ darauf zurückzuführen, daß die Anzahl der Freiheitsgrade, auf die sich die Anregungsenergie verteilt, im Au_2CO^- (6 Vibrationsfreiheitsgrade) viel kleiner ist als im $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ (30 Vibrationsfreiheitsgrade). Zum Vergleich: Die Desorption von CO auf Kupferoberflächen ist innerhalb von 330 fs abgeschlossen [PRY 1].

Im Unterschied zu den beiden anderen betrachteten Systemen scheint Pt_2N_2^- nicht einfach ein N_2 -Molekül zu desorbieren, sondern in einem komplizierteren Prozeß, an dem unterschiedliche Zerfallskanäle beteiligt sind, zu fragmentieren. Die Photodissoziation verläuft mit einer Zeitkonstanten von (100 ± 25) ps sehr langsam.

7. Metall-Benzen-Cluster

Das Studium von Metallclustern mit angelagertem Benzen verspricht einen tiefen Einblick in die Struktur metallorganischer Verbindungen. Insbesondere die hohe π -Elektronendichte und die hohe Fähigkeit seiner Grenzorbitale, mit Metallorbitalen zu hybridisieren, machen das Benzen zu einem interessanten Reaktionspartner. Der Vergleich von Hauptgruppenmetallclustern, an die Benzen (in dieser Arbeit mit „Bz“ abgekürzt) angelagert wurde, mit reagierten Übergangsmetallclustern ermöglicht Aussagen über den Einfluß der Metall-d-Orbitale.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Massenspektren und hochaufgelöste Photoelektronenspektren von Blei-, Platin- und Palladiumclusteranionen mit angelagertem Benzen gemessen. Die Spektren der reagierten Dimeranionen erlauben eine detaillierte Analyse des Einflusses, den die Benzenadsorption auf die Metallorbitale und die Metall-Metall-Bindung ausübt, und geben Auskunft über die Geometrie der Dimer-Adsorbat-Systeme. Diese Spektren werden in den Abschnitten 7.2 bis 7.4 diskutiert. Abschnitt 7.1 behandelt einführend die gemessenen Massenspektren.

7.1 Massenspektren

Abb. 7.1 zeigt Flugzeit-Massenspektren reiner und mit Benzen reagierter Metallcluster. In der oberen Reihe sind die Spektren der reinen Pt_n^- , Pd_n^- und Pb_n^- -Cluster dargestellt, die darunter dargestellten Spektren entstanden unter Benzenzugabe. Kleine Platincluster scheinen eine Benzenanlagerung besonders zu favorisieren. Für Cluster mit bis zu sechs Platinatomen sind die Adsorbatpeaks größer als die Peaks der reinen Cluster. Bei mäßiger Benzenzugabe haben der PtBz^- - und der Pt_2Bz^- -Peak ungefähr dieselbe Intensität, während unter starker Benzenuzufuhr der Pt_2Bz_2^- -Peak deutlich größer ist als der dem PtBz_2^- zugeordnete Peak. Majumdar *et al.* [MAJ 2] merken hierzu an, daß diese Intensitätsverhältnisse den Dissoziationsenergien der in

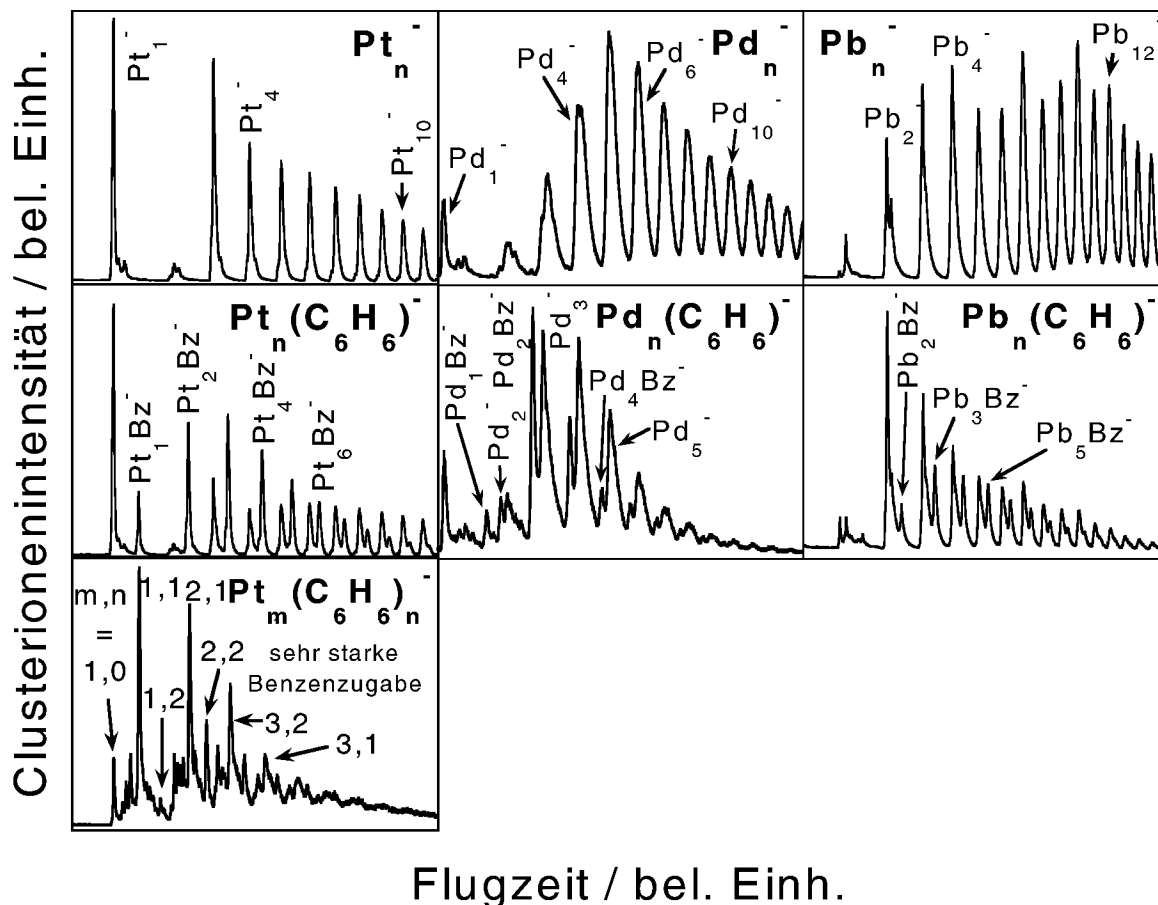


Abb. 7.1: Flugzeit-Massenspektren von unreaktierten Platin-, Palladium- und Bleiclusteranionen (oben) und von denselben Metallclustern unter Benzenzugabe über das Adsorbatgasventil (zweite Reihe). Ganz unten ist das Massenspektrum von Platinclusteranionen unter besonders starker Benzenzugabe (lange Öffnungszeit des gepulsten Adsorbatgasventils) gezeigt.

ab initio Rechnungen gefundenen stabilsten Isomere entsprechen ($D_e(\text{PtBz})$ im Zustand $^1A'$) = 2.40 eV, $D_e(\text{Pt}_2\text{Bz})$ im Zustand $^1A(C_1)$) = 2.38 eV, $D_e(\text{PtBz}_2)$ im Zustand $^1A(C_s-c)$) = 4.11 eV, $D_e(\text{Pt}_2\text{Bz}_2)$ im Zustand $^1A(C_1-a)$) = 6.91 eV, $D_e(\text{Pt}_2\text{Bz}_2)$ im Zustand $^1A(C_1-c)$) = 6.11 eV). Diese Übereinstimmung darf jedoch nicht überbewertet werden, da diese Werte für Neutralcluster und nicht für Anionen berechnet wurden und weil noch andere Effekte wie z.B. die Reaktionskinetik die Peakintensitäten beeinflussen. In Abb. 7.1 fällt auf, daß die reagierten Platin- und Palladiumdimere, Pt_2Bz^- und Pd_2Bz^- , in den Spektren auftreten, obwohl die reinen Dimere nur in sehr geringer Intensität beobachtet werden. Dies läßt eine verminderte Reaktivität von Pd_2Bz^- und Pt_2Bz^- vermuten, die eine weitere Reaktion zu größeren Aggregaten verhindert. Es ist unwahrscheinlich, daß diese Spezies bei der Fragmentation größerer Cluster entstehen, da die Cluster in diesem Versuch nicht nachionisiert werden.

Die Peaks in den Palladiumspektren erscheinen breiter als die in den anderen Spektren. Das rührt hauptsächlich von der breiten Isotopenverteilung des Palladiums her. Für Bleicluster sind die Adsorbat-Peaks verglichen mit den reinen Bleipeaks relativ schwach.

7.2 $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^+$

Das Photoelektronenspektrum von $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ ist zusammen mit dem von Pt_2^+ in Abb. 7.2 dargestellt. Ähnlich dem Photoelektronenspektrum von Pt_2^+ zeigt es eine führende Struktur bei einer Bindungsenergie von 2.1 eV. Dieser Peak wird dem Übergang vom anionischen in den neutralen Grundzustand zugeordnet. Im 2.33 eV-Photoelektronenspektrum wurde die Schwingungsfeinstruktur dieses Peaks aufgelöst. Sie kann als Schwingungsprogression entsprechend dem Übergang in einen einzelnen elektronischen Zustand interpretiert werden. Aus dem Spektrum liest man für das neutrale $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ eine charakteristische Schwingungsenergie von 24 meV ab.

Adsorption in C_{6v} -Symmetrie

Die gemessene Vibrationsenergie von 24 meV entspricht recht genau der Vibrationsenergie des Platindimers. Pt_2 und Pt_2^+ haben Schwingungsenergien von 26.7 meV bzw. 22.1 meV [HO 3, BAL 2]. *ab initio* Rechnungen ergaben für die Pt-Pt-Streckschwingung in Pt_2CO eine Schwingungsenergie von 24 meV [ROS 2]. Die sehr ähnlichen Schwingungsenergien legen eine Interpretation der von uns beobachteten Schwingung als Pt-Pt-Streckschwingung nahe. Das Pt_2Bz kann als ein aus einem Platinatom und einer PtBz-Einheit zusammengesetztes Dimer mit der reduzierten Masse

$$\mu_{\text{Pt-PtBz}} = (M_{\text{Pt}}^{-1} + (M_{\text{Pt}} + M_{\text{Bz}})^{-1})^{-1} = 26.2 \text{ amu}$$

behandelt werden. Unter der Annahme, daß das adsorbierte Benzenmolekül die Metall-Metall-Bindung nicht beeinflußt, ergibt eine Korrektur der Schwingungsenergie von Pt_2 auf die reduzierte Masse ($\nu_{\text{vibr.}} \sim 1/\mu^{1/2}$) des Pt_2Bz eine Vibrationsenergie von 24.7 meV,

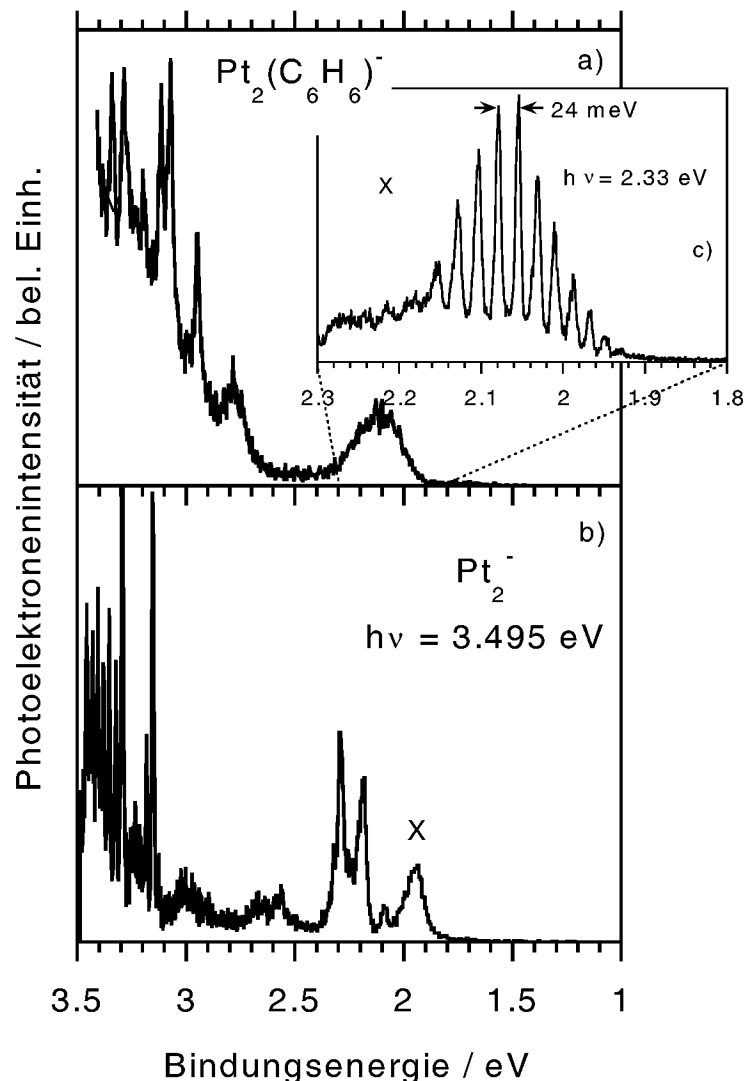


Abb. 7.2: a) 3.5 eV-Photoelektronenspektrum von Pt_2Bz^- , b) 3.5 eV-Photoelektronenspektrum von Pt_2^- , c) 2.33 eV-Photoelektronenspektrum von Pt_2Bz^-

Dieser korrigierte Wert liegt noch näher an der gemessenen Schwingungsfrequenz des Pt_2Bz als der unkorrigierte. Demgegenüber erwartet man für die Pt-C-Schwingung erheblich höhere Schwingungsenergien. Die Vibrationsenergie von Benzen auf Pt(111) wurde beispielsweise zu 44 meV bestimmt [AND 1].

Die Beobachtung der Pt-Pt-Streckschwingung und die starken Wechselwirkungen der d-Orbitale (s.u.) lassen sich verstehen, wenn man annimmt, daß das Platindimer senkrecht in C_{6v} -Symmetrie an den Benzenring gebunden ist. Andere Orientierungen sind unwahrscheinlich. Bei einer Bindung parallel zum Benzenring (C_{2v} -Symmetrie) würde sich beispielsweise die Pt_2 -Schwingung ändern. Eine Struktur der Platin-Benzen-Cluster ohne Metall-Metall-Bindung - etwa eine Sandwich-Struktur, wie sie von Vanadium-

Benzen-Clustern bekannt ist [JUD 1, KUR 1, YAS 1] – ist aufgrund der beobachteten Pt-Pt-Schwingung ebenfalls auszuschließen.

An die beobachtete Schwingungsprogression wurde ein harmonisches Franck-Condon-Profil angepaßt (Abb. 7.3). Dabei wurde das Pt₂Bz als ein aus einem Platinatom und einer PtBz-Einheit zusammengesetztes Dimer behandelt. Dieses Vorgehen ist durch die Beobachtung der Pt-Pt-Streckschwingung in den Spektren und der daraus abgeleiteten C_{6v}-Geometrie gerechtfertigt. Die Intensität bei einer gegebenen Bindungsenergie setzt sich aus den Beiträgen der einzelnen Schwingungsübergänge n (Neutralteilchen) ← m (Anion) zusammen. Es gilt:

$$I(E_{\text{Bind.}}) = A \cdot \sum_{m=0}^{m_{\text{max}}} e^{-\frac{\Delta E_{\text{Anion}}}{kT}} \cdot \sum_{n=0}^{n_{\text{max}}} FCF(m,n) \cdot e^{-\frac{(E_{\text{Bind.}} - (E_{00} + \Delta E_{\text{Neutral.}} - \Delta E_{\text{Anion}}))^2}{B^2}}$$

mit

$$\Delta E_{\text{Neutral.}} = n \cdot h\nu_{\text{Neutral.}} - \omega_{\text{Neutral.}} x_{\text{Neutral.}} \cdot \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{\omega_{\text{Neutral.}} x_{\text{Neutral.}}}{4}$$

und

$$\Delta E_{\text{Anion}} = m \cdot h\nu_{\text{Anion}} - \omega_{\text{Anion}} x_{\text{Anion}} \cdot \left(m + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{\omega_{\text{Anion}} x_{\text{Anion}}}{4}.$$

Dabei bezeichnet A einen Skalierungsfaktor für die Amplitude. $e^{-\frac{\Delta E_{\text{Anion}}}{kT}}$ ist ein Boltzmannfaktor, der die Population angeregter Schwingungszustände der Anionen im Clusterstrahl ($T_{\text{Vibr.}} > 0$ K) berücksichtigt. ν_{Anion} und $\nu_{\text{Neutral.}}$ sind die Schwingungsfrequenz des Anions bzw. des Neutralteilchens; mit $\omega_{\text{Anion}} x_{\text{Anion}}$ und $\omega_{\text{Neutral.}} x_{\text{Neutral.}}$ sind die Anharmonizitätskonstanten des Anions und des Neutralteilchens gemeint. Diese Anharmonizitätskonstanten finden bei der Analyse der Spektren von Pd₂Bz⁻ (siehe nächstes Kapitel) Verwendung. Bei einem harmonischen Fit werden sie gleich Null gesetzt. T steht für die Vibrationstemperatur der Clusteranionen. FCF(m,n) bezeichnet den Franck-Condon-Faktor für den Übergang vom m-ten Vibrationsniveau im anionischen Zustand in das n-te Niveau im Neutralteilchen. E₀₀ ist die Bindungsenergie des 0 ← 0-Übergangs. B bezeichnet die Breite der Peaks und ist ein Maß für das Auflösungsvermögen des Elektronenspektrometers.

Die Summen laufen über alle Paare von Schwingungsniveaus im Anion bzw. im Neutralteilchen, zwischen denen Übergänge berücksichtigt werden sollen. Die Franck-Condon-Faktoren wurden mit Hilfe des Programmes „FCF“ [TEL 1] ermittelt. Dieses

wurde für zweiatomige Moleküle entwickelt. Unter der Annahme einer „quasi“ zweiatomigen Struktur des Pt_2Bz als Dimer aus einem Platinatom und einer Platin-Benzen-Einheit läßt es sich aber auch in diesem Fall verwenden. Das Programm wurde zur Datenanalyse mit der oben angegebenen Formel kombiniert und in die Fitroutine VA05AD aus der „Harwell Subroutine Library“-Programmbibliothek [HAR 1] eingebunden. Als Linienform wurde ein Gaußprofil (Exponentialfunktion im zweiten Summanden) angenommen. Die abgeleiteten spektroskopischen Parameter sind in Tab. 7.1 zusammengefaßt.

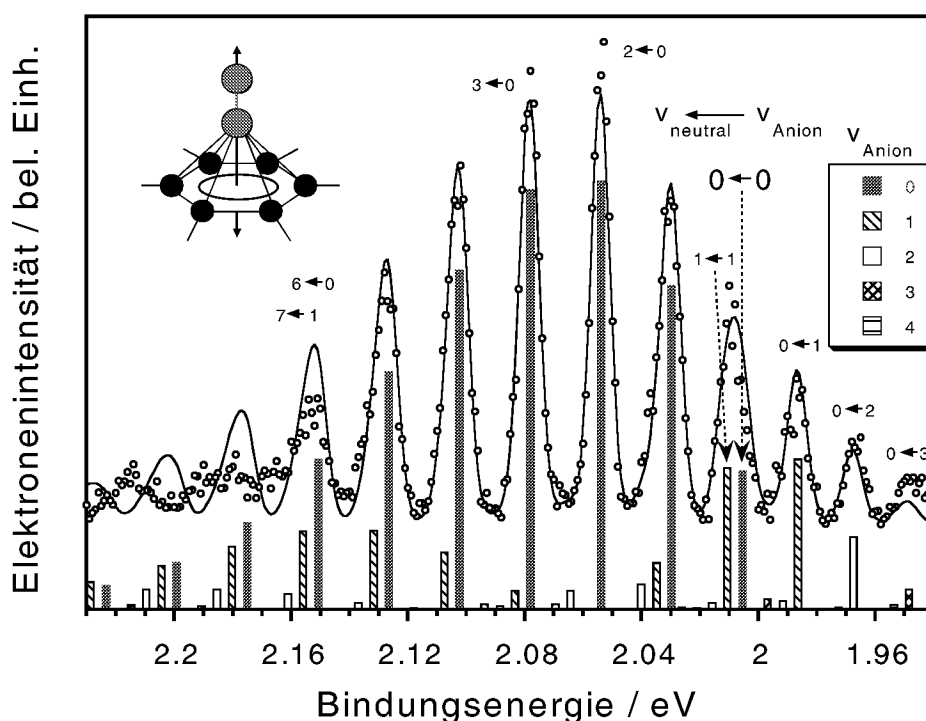


Abb. 7.3: Harmonischer Franck-Condon-Fit entlang der Pt-PtBz-Streckkoordinate. Es wurde eine Benzen-Adsorption unter C_{6v} -Symmetrie des Pt_2Bz (siehe eingezeichnetes Modell) angenommen. Die Franck-Condon-Faktoren sind als Balken eingetragen. Das berechnete Spektrum wurde mit einem Gaussprofil gefaltet, um die endliche Linienbreite zu berücksichtigen (durchgezogene Linie). Ein glatter Untergrund wurde von dem experimentellen Spektrum abgezogen. Als Fitparameter wurden die Position des $0 \leftarrow 0$ -Übergangs, die Schwingungsenergien des Neutralclusters und des Anions, der Unterschied Δr_e zwischen den BzPt-Pt-Bindungslängen im Anion und im Neutralcluster, die Anionentemperatur, die Linienbreite und ein Skalierungsfaktor verwendet. Die adiabatische Elektronenaffinität ergibt sich zu (2.006 ± 0.05) eV. Die Linien vor dem $0 \leftarrow 0$ -Übergang (Pfeil) entsprechen der Emission aus schwingungsangeregten Anionen ("hot bands").

	Pt-Pt(C ₆ H ₆)	Pt-Pt(C ₆ H ₆) ⁻	Pt ₂ [HO 3]	Pt ₂ ⁻ [HO 3]
Elektronischer Zustand	X	X	X 5d ¹⁸ 6sσ _g ²	X 5d ¹⁸ 6s(σ _g ² σ _u ¹)
hν _e / meV	24.2 ± 1.0	19.0 ± 1.0	26.7 ± 1.9	22.1 ± 2.5
k / Nm ⁻¹	255 ± 21	157 ± 17	266	182
Δr _e / Å	0.098 ± 0.002		0.074 ± 0.008 r _e des Anion größer	
Elektronen-Affinität / eV	2.006 ± 0.05		1.898 ± 0.008	
T _{vibr.} / K		200 ± 20		

Tab. 7.1: Spektroskopische Konstanten der intermetallischen Pt-Pt(C₆H₆)-Streckschwingung von Pt₂(C₆H₆) und Pt₂(C₆H₆)⁻. Die Werte wurden mit einem harmonischen Franck-Condon-Fit an den vibrationsaufgelösten Grundzustandspeak X von Pt₂(C₆H₆) (Abb. 7.3) ermittelt

Für das neutrale Pt₂(C₆H₆) wurde eine Schwingungsenergie von hν_{neutral} = 24.2 meV abgeleitet. Der (0←0)-Übergang liegt bei E_b = 2.006 eV. Ohne einen Franck-Condon-Fit wäre die Identifizierung des (0←0)-Übergangs nicht möglich gewesen, weil sich der entsprechende Peak wegen der starken hot bands nicht eindeutig von den anderen unterscheidet. Die intensivsten Peaks im Spektrum entsprechen dem (2←0) bzw. dem (3←0)-Übergang. Die Emission aus angeregten Schwingungszuständen des Anions („hot bands“) trägt stark zum Spektrum bei. Die Anpassung des Franck-Condon-Profiles an die hot bands liefert für das Schwingungsquant des Anions hν_{Anion} = 19.0 meV und eine Clustertemperatur von T_{vibr.} = (200 ± 20) K.

Die Kraftkonstanten, die den gemessenen Schwingungsenergien entsprechen, sind typisch für kovalente Bindungen.

Abb.7.4 zeigt die aus den Daten der Tab. 7.1 abgeleiteten Potentialkurven von Pt₂ und Pt₂Bz. Wegen der größeren Schwingungsenergie im Neutralteilchen wird davon ausgegangen, daß die Pt-Pt-Bindung stärker und kürzer ist als im Anion. Die Differenz der Bindungslängen in neutralem und anionischen Pt₂Bz ist über 30% größer als die entsprechende Differenz für Pt₂ bzw. Pt₂⁻ (Δr_e = 7.4 pm). Dieser große Geometrieunterschied zwischen anionischem und neutralem Grundzustand ist die Ursache für die weite Schwingungsprogression. Die Änderung der Bindungsstärke und

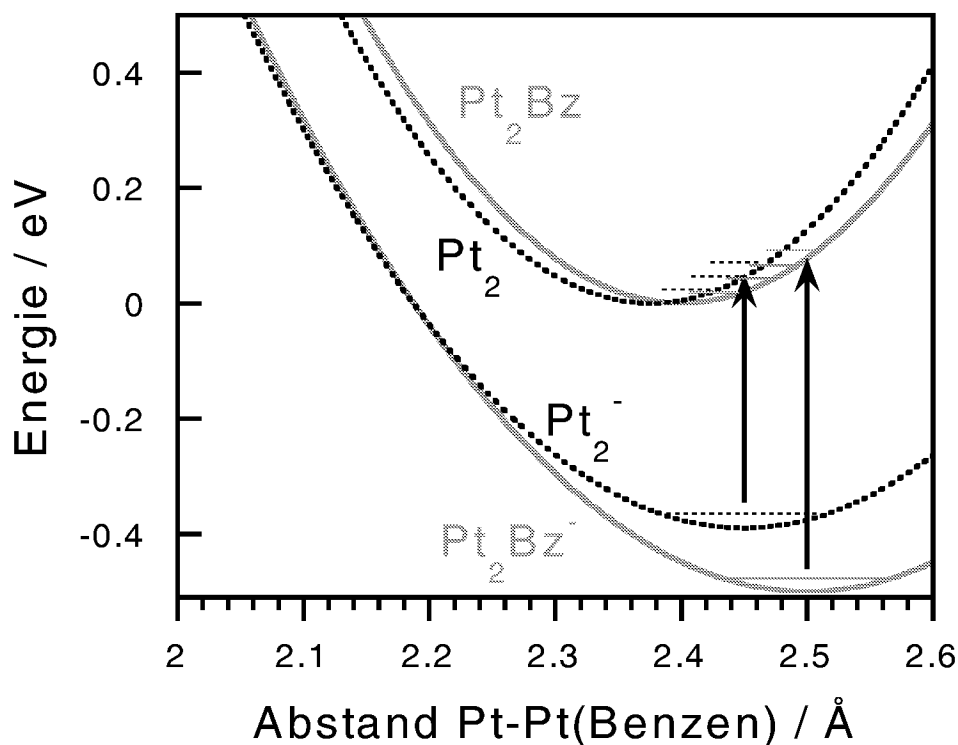


Abb. 7.4: Die Potentialkurven der Grundzustände von Pt_2Bz und Pt_2Bz^- entlang des Pt-PtBz-Abstandes. Die spektroskopischen Konstanten von Pt_2Bz und Pt_2Bz^- wurden dem Franck-Condon-Fit entnommen. Zum Vergleich sind die Potentialkurven von Pt_2 und Pt_2^- angegeben. Die spektroskopischen Konstanten hierfür stammen aus [HO 3].

–länge der Pt-Pt-Bindung wird auf die Photoemission aus einem antibindenden Orbital $6s\sigma_u^{-1}$ -Orbital zurückgeführt. Dies entspricht den Verhältnissen wie bei der Photoemission aus Pt_2^- [HO 3, BAL 2]. Hier wird dem ersten Peak der Übergang $X\ 5d^{18}\ 6s\sigma_g^2 \leftarrow X\ 5d^{18}\ 6s(\sigma_g^2\sigma_u^{-1})$ zugeordnet.

Unter Berücksichtigung der effektiven Masse sind die Schwingungsenergien des Pt_2Bz bzw. Pt_2Bz^- geringfügig (2 % bzw. 7 %) kleiner als die aus Pt_2 / Pt_2^- abgeschätzten. Das läßt sich mit einem Nettoladungstransfer von Benzenorbitalen in antibindende Pt_2 -Orbitale erklären.

Die Doppelstruktur bei einer Bindungsenergie von 2.3 eV im Pt_2^- Spektrum wird Übergängen in angeregte Zustände innerhalb der $5d\pi$ -Orbitale des Platins zugeordnet [BAL 2]. Sie verschwindet durch die Benzenadsorption. Wenn man davon ausgeht, daß das Benzenmolekül unter C_{6v} -Symmetrie an das Pt_2^- bindet (Pt_2^- mittig über dem Benzenring, siehe Abb. 7.3), so können die zweifach entarteten e_{1g} -Orbitale, die das

HOMO des Benzens darstellen (Abb. 7.5), mit den Pt_2 $d\pi_{u,g}$ -Orbitalen hybridisieren und eine $d\pi$ - $p\pi$ -Bindung bilden. Durch die Wechselwirkung mit den tiefliegenden Benzenorbitalen verschieben die Pt-5d π -Orbitale zu höheren Bindungsenergien hin. Photoemission aus diesen Orbitalen könnte im $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ zu der Vielzahl scharfer Peaks im Bereich $E_b > 2.5$ eV beitragen. Eine $d\delta_{u,g}$ - $p\pi^*$ -Rückbindung von den 5 $d\delta_{u,g}$ -Orbitalen des Platins in das entartete LUMO des Benzens (e_{2u}) ist möglich und würde die Photoelektronenintensität aus dem Bindungsbereich $E_b > 2.5$ eV weiter verstärken.

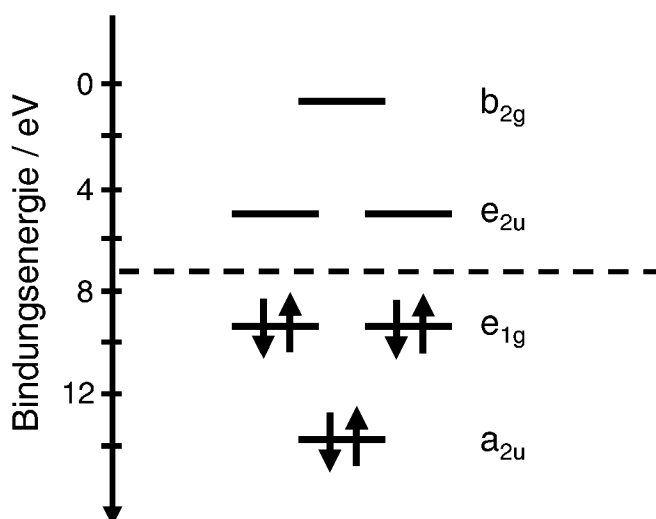


Abb. 7.5: Die π -abgeleiteten Orbitale des Benzens, Energien nach [NIS 1]

Auf dichtbesetzten Oberflächen bevorzugt Benzen zwei- und dreifach koordinierte „bridge-“ bzw. „hollow-“ Adsorptionsplätze. Diese Adsorptionsplätze weisen eine lokale C_{2v} - bzw. C_{3v} -Symmetrie auf [BRA 1, NET 1, SOM 1, WEI 2, DOE 1, SAU 1, OHN 2]. Eine Adsorption mit lokaler C_{6v} -Symmetrie, wie sie in dieser Arbeit für die Adsorption an den Dimeren vorgeschlagen wird, entspricht einer sogenannten „atop-“ Bindung des Adsorbatmoleküls.

Bei der Adsorption nichtaromatischer Moleküle an Metalloberflächen oder -aggregaten wie CO oder N_2 findet ein Ladungstransfer vom Adsorbat in die (s,d) σ^* -Orbitale des Metalls statt [Kapitel 2.2, SCH 2, ROS 2, HOF 1, DAI 2]. Bei der CO-Adsorption an Platin hybridisieren die CO π^* -Orbitale mit den Pt 5d-Orbitale. Das entspricht einer Rückbindung mit einem Ladungsrücktransfer in die Adsorbatmoleküle. Im Gegensatz dazu ist die Metall-Metall- σ -Bindung (s, d_z) beim Platindimer oder an den

Platinoberflächen höchstwahrscheinlich nicht an der Benzenbindung beteiligt. Die Rückbindung verläuft aber wie bei den Metall-Nichtaromat-Verbindungen.

Adsorption in geringerer Symmetrie

Majumdar *et al.* haben *ab initio* Møller-Plesset-Rechnungen 2. Ordnung („MP2-Rechnungen“) und Dichtefunktional- („DF-“) Rechnungen für das neutrale $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ durchgeführt [MAJ 2]. Diese Rechnungen sind nur bedingt mit unseren Messungen vergleichbar, weil die Cluster-Adsorbat-Systeme in unserem Experiment in der Geometrie des Anions vorliegen. Dennoch sollen die Ergebnisse der Rechnungen im folgenden kurz diskutiert werden.

In allen berechneten Gleichgewichtsgeometrien ist der Benzenring verzerrt (Abb. 7.6). Im $\text{C}_1(^1\text{A})$ -Zustand ist eine C-C-Bindung durch das Platindimer gebrochen.

Die MP2-Rechnungen ergaben als energetisch tiefstliegendes Isomer einen ^1A -Zustand in C_1 -Symmetrie mit einem senkrecht neben dem Benzenring angeordneten Platindimer (Abb. 7.6 oben rechts, Tab. 7.3). Zusätzlich wurde ein stabiler $\text{C}_{2v}\text{-b}(^3\text{B}_1)$ -Zustand mit einer um 0.38 eV höheren Nullpunktsenergie gefunden. Die anderen untersuchten Geometrien liegen bei erheblich höheren Energien, oder es handelt sich um Sattelpunkte der Energiehyperfläche, die durch imaginäre Schwingungsfrequenzen gekennzeichnet sind. Solche Anordnungen müssen als instabil angesehen werden. Die DF-Rechnungen von Majumdar *et al.* ergaben einen $\text{C}_{2v}\text{-a}(^1\text{A}_1)$ -Zustand als Grundzustand, der nach den MP2-Rechnungen aber eine deutlich höhere Energie hat. Die Anordnung der Atome in diesem Zustand ist in Abb. 7.6 links oben dargestellt, der Zustand selber fehlt in der Abbildung. Die unterschiedlichen Ergebnisse der MP2- und der DF-Rechnungen für die günstigste Geometrie illustrieren die immense Schwierigkeit, Komplexe mit schweren Übergangsmetallatomen und insbesondere mit Platinatomen korrekt zu berechnen.

Im Unterschied zum Anion, für das in dieser Arbeit eine C_{6v} -Symmetrie vorgeschlagen wird, liegen die Energien der entsprechenden leicht verzerrten neutralen Isomere mit C_s - bzw. C_{6v} -ähnlichen Geometrien (Abb. 7.6, untere Reihe) nach den MP2-Rechnungen deutlich über der des neutralen Grundzustandes. Für den $^3\text{A}'$ -Zustand in der Geometrie mit $(\text{C}_s\text{-a})$ -Symmetrie ergab sich beispielsweise eine um 0.75 eV größere Energie (siehe Tab 7.2). Entsprechend übersteigen die Energien der tiefsten berechneten

Zustände in den anderen C_s -ähnlichen Geometrien die des neutralen Grundzustandes um 0.94 eV (C_{6v} -bro = „broken C_{6v} -Symmetry“) bzw. 2.02 eV (C_s -b). Für den $^1A'$ -Zustand in der (C_s -a)-Geometrie wurden imaginäre Schwingungsfrequenzen abgeleitet. Dieser Zustand muß daher als instabil betrachtet werden. Die Dichtefunktionalrechnungen ergaben für die Isomere in C_s -ähnlichen Geometrien Energien, die ähnlich weit von der neutralen Grundzustandsenergie entfernt sind (siehe Tab. 7.2).

Die Pt-Pt-Streckschwingung ist in allen niederenergetischen Geometrien durch die starken π - π -Wechselwirkungen zwischen Platin und Benzen auf Werte zwischen 9 meV (C_{2v} -a(1A_1)) und 17.5 meV (C_{2v} -a(3B_2)) reduziert. In der $C_1(^1A)$ -Struktur von $Pt_2(C_6H_6)$ tritt eine ans Benzensystem gekoppelte, aus der Ebene herausgerichtete Pt-Pt-Torsionsschwingung mit einer Schwingungsenergie von 24.9 meV (MP2) bzw. 23.3 meV (DF) auf. Wenn tatsächlich ein solches tiefliegendes Isomer vorliegt, muß die von uns beobachtete 24 meV-Schwingung dieser Vibration zugeordnet werden.

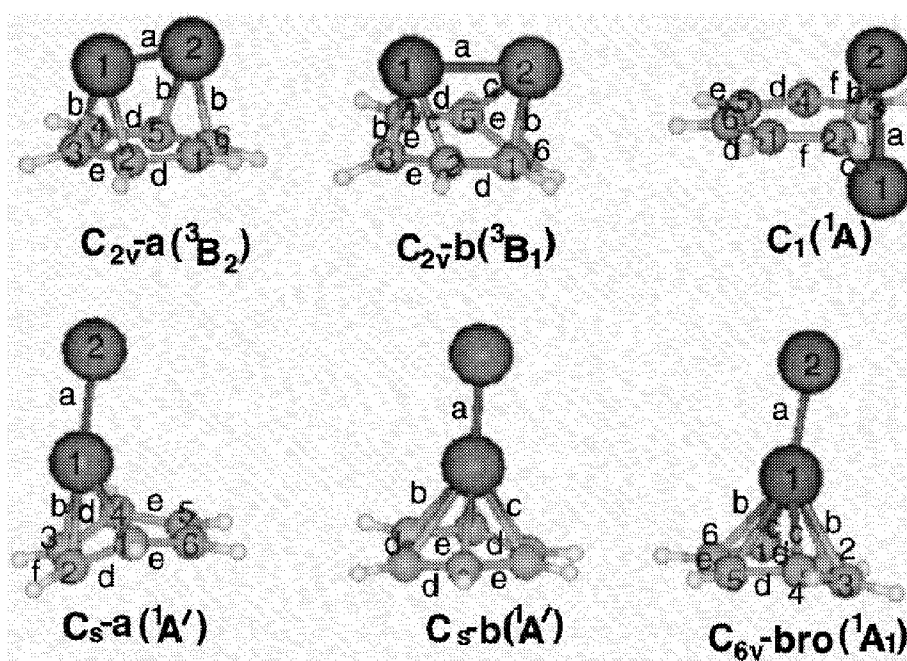


Abb. 7.6: Berechnete Geometrien und Zustände von neutralem $Pt_2(C_6H_6)$ nach [MAJ 2]. MP2-Rechnungen zufolge ist der $C_1(^1A)$ -Zustand (rechts oben) der tiefstliegende. Dichtefunktionalrechnungen sagen als günstigste Geometrie einen C_{2v} -a-Zustand (Geometrie links oben) mit einer Singulett-Konfiguration 1A_1 voraus. Die Grundzustandsenergien der C_s -ähnlichen Geometrien für die neutralen Systeme liegen 0.75 eV bis 2 eV über denen der tiefstliegenden Isomere (untere Reihe). Die Rechnungen lassen keine direkten Rückschlüsse auf die Anionen zu, für die wir eine C_{6v} -Geometrie postulieren.

Struktur	Zustand	Pt-Pt (a) (Å)	Pt-C (b) (Å)	Pt-C (c) (Å)	C-C (d) (Å)	C-C (e) (Å)	C-C (f) (Å)	E (eV)	D _e (eV)	N
C ₁	¹ A	2.805	1.996	1.993	1.404	1.401	1.429	0.00	3.39	0
	¹ A	2.828	2.066	2.066	1.390	1.411	1.402	0.75		
C _{2v} -a	³ A	2.577	2.024	1.922	1.492	1.308	1.463	2.14		
	³ B ₂	2.716	2.084		1.427	1.443		1.03	2.37	1
	³ B ₂	2.823	2.262		1.422	1.431		1.35		
	¹ A ₁	2.798	2.143		1.430	1.424		2.53	0.87	1
C _{2v} -b	¹ A ₁	2.927	2.253		1.414	1.438		0.00		
	³ B ₁	2.692	2.140	2.056	1.462	1.444		0.38	3.02	0
	³ B ₁	2.785	2.540	2.209	1.427	1.418		1.47		
	¹ A ₁	2.608	2.059	2.285	1.512	1.456		1.04	2.35	
C _s -a	¹ A ₁	2.641	2.160	2.396	1.516	1.443		3.42		
	¹ A'	2.195	2.445		1.458	1.463	1.414	0.50	2.89	1
	¹ A'	2.403	2.499		1.416	1.431	1.406	2.75		1
	³ A'	2.166	2.534		1.437	1.437	1.424	0.75	2.65	
C _s -b	³ A'	2.310	2.564		1.411	1.403	1.423	0.99		
	¹ A'	2.450	2.287	2.482	1.414	1.444		2.02		
C _{6v} -bro ^a (C _{2v})	¹ A'	2.446	2.549	2.657	1.402	1.424		2.80		
	¹ A ₁	2.465	2.445	2.196	1.442	1.395		0.94		
	¹ A ₁	2.758	2.728	2.718	1.406	1.406		1.24		
	³ B ₂	2.525	2.419	2.273	1.429	1.406		1.12		
	³ B ₂	2.552	2.685	2.645	1.404	1.411		1.22		

Tab. 7.2: Geometrien, Energien und Dissoziationsschwellen verschiedener Isomere des Pt₂(C₆H₆) nach MP2- und Dichtefunktionalrechnungen von Majumdar, Roszak und Balasubramanian [MAJ 2]. Die Ergebnisse der MP2-Rechnungen sind in schwarz, die der Dichtefunktionalrechnungen in grau dargestellt. Die letzte Spalte enthält die Anzahl imaginärer Schwingungsfrequenzen. Isomere mit imaginären Schwingungsfrequenzen stellen Sattelpunkte und keine Minima der Energiehyperfläche dar.

^a gebrochene C_{6v}-Symmetrie.

Wie schon erläutert wurde, sind die Rechnungen für die neutralen Systeme nur bedingt mit unseren Messungen vergleichbar. Die experimentell untersuchten Systeme liegen als Anionen vor, deren günstigste Geometrie nicht bekannt ist. Für eine C_{6v}-Geometrie des Anions, wie sie in dieser Arbeit vorgeschlagen wurde, spricht der größere Raum, welcher der Zusatzladung zur Verfügung steht. Rechnungen zu den Anionen könnten die offenen Fragen klären.

7.3 $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$

Abb. 7.7 zeigt die Photoelektronenspektren von $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$, die mit Photonenenergien von 3.495 eV, 2.33 eV und 1.165 eV aufgenommen wurden. Der führende Peak bei $E_B = 0.9$ eV ist um fast 1 eV von den anderen Strukturen des Spektrums getrennt. Das legt eine elektronisch abgeschlossene Struktur des neutralen $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ nahe. Durch Detachment mit 1.165 eV-Photonen konnte die Vibrationssubstruktur des ersten Peaks aufgelöst werden. Es sind ungefähr 6 Schwingungspeaks sichtbar, der $(0 \leftarrow 0)$ -Übergang liegt bei $E_{\text{Bind.}} = (0.876 \pm 0.05)$ eV. Verglichen mit dem unreaktierten Pd_2 (siehe Tab. 7.3) ist die aus dem Spektrum entnommene Elektronenaffinität von $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ sehr gering. Das deutet auf eine starke Reorganisation des Elektronensystems durch die Benzenadsorption hin. Auf der niederenergetischen Seite des $(0 \leftarrow 0)$ -Übergangs sind hot bands zu erkennen.

Die Schwingungsenergie des Neutralteilchens läßt sich direkt aus dem Spektrum ablesen. Sie beträgt $h\nu_{\text{neutral}} = 20.3$ meV und entspricht damit ungefähr der der Pd-Pd-Streckschwingung. Diese besitzt im Grundzustand des Pd_2 eine Vibrationsenergie von 26 meV [HO 4, BAL 3]. Unter Berücksichtigung der reduzierten Massen und der Annahme, daß das Benzen nur an eines der beiden Palladiumatome bindet, extrapoliert man für das $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ eine Schwingungsenergie von 23 meV. Offensichtlich kann das Pd-Dimer nach der Anlagerung eines Benzenmoleküls relativ ungehindert entlang seiner Achse schwingen, ähnlich wie $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$.

Man kann – in Analogie zu $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ – eine „atop“-Adsorption in C_{6v} -Symmetrie annehmen. Ein harmonischer Franck-Condon-Fit entlang der BzPd-Pd-Achse analog zum Vorgehen bei $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ liefert kein befriedigendes Ergebnis. Offenbar ist die Anharmonizität des des Potentials im neutralen $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ nicht vernachlässigbar. Der Einfluß der Anharmonizität im Potential des Anions ist gering, weil nur ein bis zwei Schwingungsniveaus besetzt sind. Ein anharmonischer Franck-Condon-Fit unter Berücksichtigung der Anharmonizität im neutralen $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ entlang der BzPd-Pd-Achse liefert eine Schwingungsenergie des neutralen $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ von $h\nu_{\text{neutral}} = 20.3$ meV und $h\nu_{\text{Anion}} = 18.0$ meV für das Anion sowie eine Anharmonizitätskonstante von 0.5 meV für das Neutralteilchen (Abb. 7.8). Die spektroskopischen Konstanten sind in Tab. 7.3 zusammengefaßt.

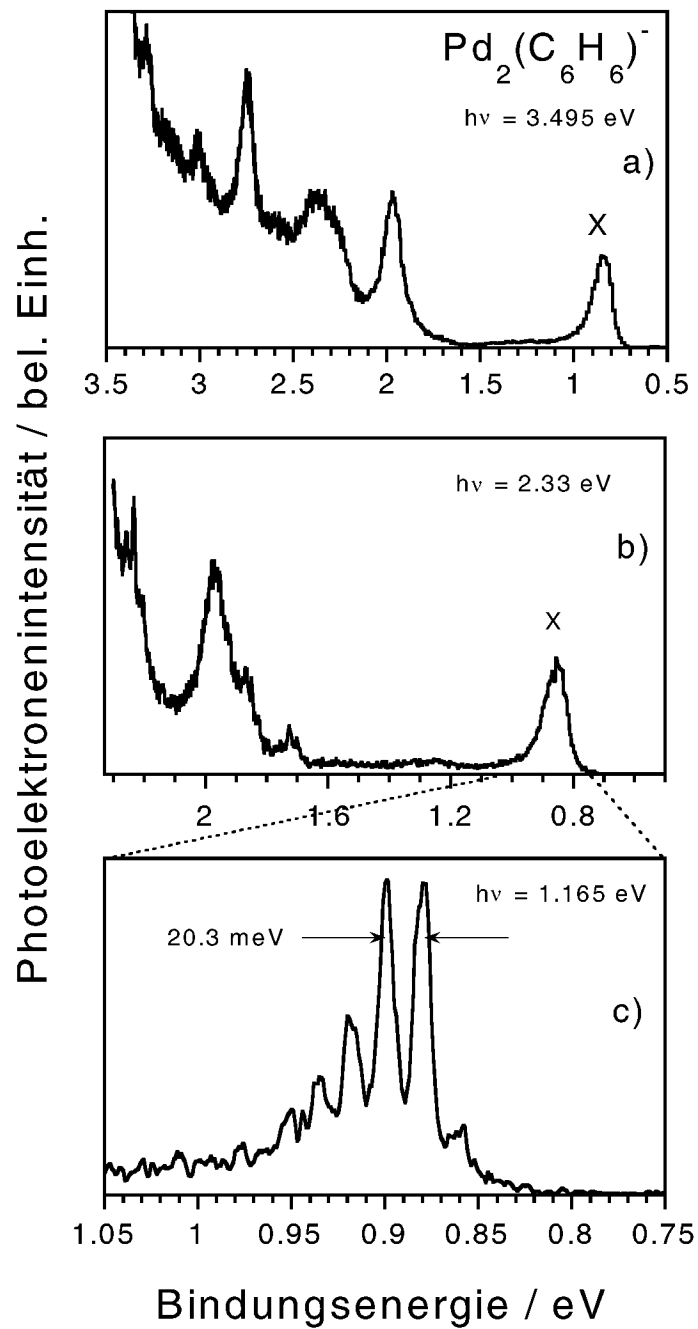


Abb. 7.7: Mit verschiedenen Photonenenergien (a) $h\nu=3.495 \text{ eV}$, b) $h\nu=2.33 \text{ eV}$, c) $h\nu=1.16 \text{ eV}$) gemessene Photoelektronenspektren von Pd_2Bz^- .

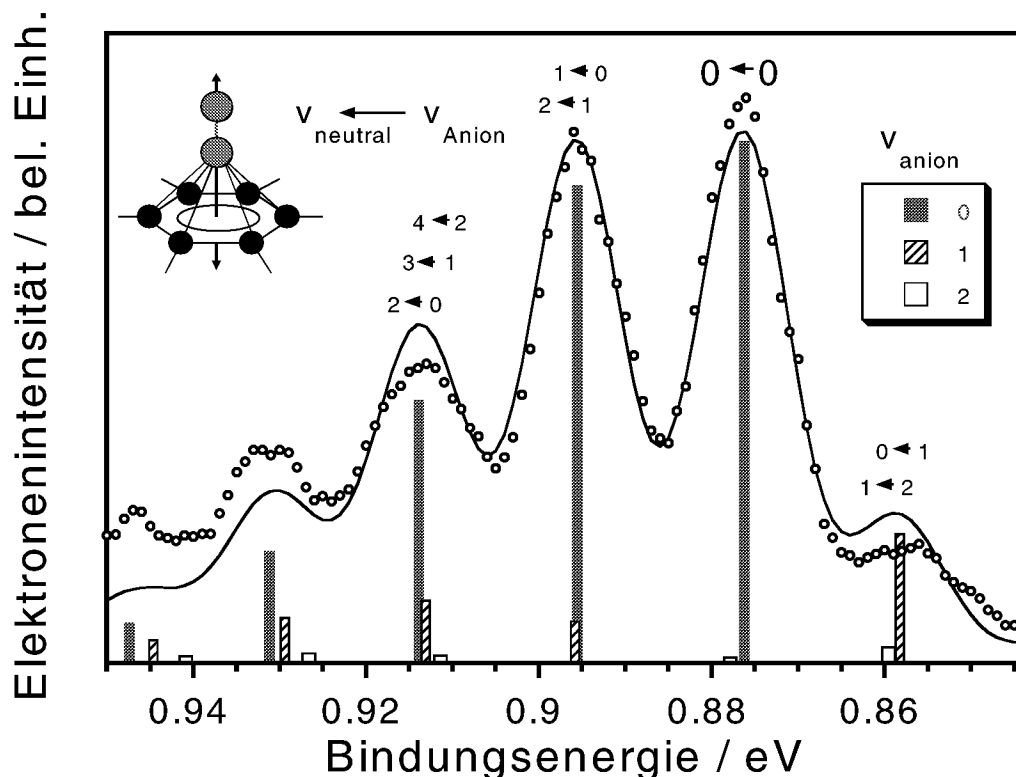


Abb. 7.8: Anharmonischer Franck-Condon-Fit an die Schwingungsfineinstruktur des Grundzustandspeaks des Pd_2Bz^- -Spektrums entlang der Pd-PdBz-Streckkoordinate (C_{6v} -Symmetrie) des Pd_2Bz^- (siehe eingezeichnetes Modell). Die adiabatische Elektronenaffinität ergibt sich zu (0.876 ± 0.002) eV. Die Linien bei geringeren Bindungsenergien als der des $0 \leftarrow 0$ -Übergangs (Pfeil) entsprechen der Emission aus schwingungsangeregten Anionen ("hot bands"). Die Franck-Condon-Faktoren sind als Balken eingetragen. Das berechnete Spektrum wurde mit einem Gaussprofil gefaltet, um die endliche Linienbreite zu berücksichtigen (durchgezogene Linie). Als Fitparameter wurden die Position des $0 \leftarrow 0$ -Übergangs, die Schwingungsenergien des Neutralclusters und des Anions, die Anharmonizität des Potentials im neutralen System, der Unterschied Δr_e zwischen den BzPd-Pd-Bindungslängen im Anion und im Neutralcluster, die Anionentemperatur, die Linienbreite und ein Skalierungsfaktor verwendet.

Die beobachtete Vibrationsenergie der Pd-Pd-Streckschwingung im Pd_2Bz bzw. im Anion Pd_2Bz^- sind um 12 % bzw. um 20 % kleiner als die Werte, die man erhält, wenn man die Schwingungsenergien des reinen Pd_2 bzw. Pd_2^- um den Einfluß der reduzierten Masse korrigiert. Das deutet auf einen Ladungstransfer durch das Adsorbat in ein antibindendes Pd_2 -Orbital hin, analog zum $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$.

	Pd-Pd(C ₆ H ₆)	Pd-Pd(C ₆ H ₆) ⁻	Pd ₂ [HO 3]	Pd ₂ ⁻ [HO 3]
Elektronischer Zustand	X	X	X 4d ¹⁹ 5sσ _g ¹	X 4d ¹⁹ 5sσ _g ²
$\hbar / \text{meV}$	20.3 ± 1.0 ^a	18.0 ± 2.0	26.0 ± 1.2	25.5 ± 1.9
k / Nm ⁻¹	106 ω _e 10	83 ± 20	137	132
Δr _e / Å	0.081 ± 0.002 r _e des Anion kleiner		0.037 r _e des Anion kleiner	
Elektronen-Affinität	0.876 ± 0.05		1.685 ± 0.008	
T _{Vibr.} / K		140 ± 50		

$$^a \omega_e x_e = (0.5 \pm 0.1) \text{ meV}$$

Tab. 7.3: Spektroskopische Konstanten von Pd₂(C₆H₆) und Pd₂(C₆H₆)⁻, bezogen auf die intermetallische Streckschwingung Pd-Pd(C₆H₆). Die Werte wurden mit einem anharmonischen Franck-Condon-Least-Squares-Fit an den vibrationsaufgelösten Grundzustandspeak X von Pd₂(C₆H₆)⁻ (Abb. 7.8) ermittelt. Aus der Besetzung schwingungsangeregter Zustände im Anion („hot bands“) wurde eine Vibrationstemperatur von T_{Vibr.} = (140 ± 50) K abgeleitet.

Für das Pd₂⁻ wurde eine führende Elektronenkonfiguration X 4d¹⁹5sσ_g² postuliert [HO 3]. Der Grundzustandspeak in dem Photoelektronenspektrum entspricht daher einer Emission aus einem bindenden Orbital. Entsprechend ist der Unterschied der Pd-Pd-Bindungslängen von Pd₂(C₆H₆)⁻ und Pd₂(C₆H₆) mit 8.1 pm erheblich größer als der zwischen Pd₂⁻ und Pd₂ (3.7 pm). Das läßt den Schluß zu, daß das Zusatzelektron des Anions auch im reagierten Pd₂(C₆H₆)⁻ ein Metall-Metall-bindendes Orbital besetzt. Auf der anderen Seite ist die Bindung im neutralen Pd₂(C₆H₆) (k = 106 Nm⁻¹) etwas steifer als im Anion (k = 83 Nm⁻¹). Das ist ein Anzeichen dafür, daß durch das Zusatzelektron des Anions ein antibindendes Orbital bevölkert wird. Dieser Widerspruch zeigt, daß das beschriebene Modell die Verhältnisse zu sehr vereinfacht. Man muß von einem umfangreichen Rearrangement der Elektronen nach dem Detachment aus dem obersten 5sσ_g-abgeleiteten Orbital ausgehen, das nicht mehr adäquat im Ein-Teilchen-Modell beschrieben werden kann. Die Bindungslänge und die Krümmung des Potentials können so gleichzeitig ansteigen.

Die Pd d-Orbitale hybridisieren mit den Grenzorbitalen des Benzen. Die entstehenden dπ_{u,g}-pπ- und dδ_{u,g}-pπ*-Orbitale besitzen wegen ihres pπ-Anteils bei kleinen Photonenenergien einen vergrößerten Wirkungsquerschnitt für die Photoemission [COX 2, COX 3, FEI 1]. Das erklärt in Verbindung mit der Energieaufspaltung in bindende und antibindende Kombinationen die gesteigerte Photoelektronenemission aus Zuständen mit

Bindungsenergien $E_B > 2$ eV gegenüber dem nichtreagierten Palladiumdimer [HO 3, HO 4].

Durch die Reaktion mit Benzen werden die intermetallischen Bindungen sowohl in $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ und $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ als auch in den entsprechenden Anionen geschwächt. Die ausgeprägtere Schwingungsprogression legt einen steileren Potentialverlauf oder eine größere Änderung der Bindungslänge in dem Platindimer, an das ein Benzolmolekül angelagert wurde, nahe. Die Kraftkonstanten betragen 255 Nm^{-1} für $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ und 106 Nm^{-1} für $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$. Die Pd-Pd-Kraftkonstanten von $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ und $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ sind $3/4$ bzw. $2/3$ mal so groß wie die der unreaktierten Pd-Dimere. Die Schwächung der intermetallischen Bindung in $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ verglichen mit Pd_2 ist stärker als bei $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ verglichen mit Pt_2 , wo sie weniger als 5 % ausmacht.

7.4 $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$

Die Photoelektronenspektren von $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ und reinem Pb_2^- sind in Abb. 7.9 dargestellt. Sie wurden bei Photonenenergien von 3.495 eV (Abb. 7.9 a) und b)) bzw. 2.33 eV (Abb. 7.9 c)) aufgenommen. Ho *et al.* haben eine Interpretation des Pb_2^- -Spektrums angegeben [HO 2]. Die Bindung in Pb_2 wird durch die entarteten $6p\pi_u$ -Orbitale dominiert [BAL 1, ONO 1]. Die ersten fünf Peaks des Spektrums werden deshalb der Photoemission aus $6p$ -abgeleiteten Orbitalen zugeordnet. Der Grundzustand des Pb_2 ist ein Triplettzustand: $2\sigma_g^2 1\pi_u^2 (^3\Sigma_g^-)$. Der Grundzustandspeak und der dem ersten angeregten Triplettzustand $2\sigma_g^1 1\pi_u^3 (^3\Pi_g)$ entsprechende Peak spalten aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung auf in die Komponenten $(0_g^+, 1_g)$ bzw. $(2_u, 1_u)$ [HO 2, BAL 1]. Der dem $^3\Pi_u$ entsprechende Singlettzustand $^1\Pi_u$ ist bei einer Bindungsenergie von ungefähr 3.4 eV zu erwarten. Die Grundzustandskonfiguration $2\sigma_g^2 1\pi_u^2$ führt außerdem zu dem $^1\Delta_u$ -Peak bei 2.45 eV Bindungsenergie.

Im Gegensatz zu Pb_2^- treten im $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ -Spektrum unterhalb einer Bindungsenergie von 3 eV nur zwei dominante Peaks (X,A) auf. Bei 3.4 eV Bindungsenergie ist ein weiterer Peak (A') zu erahnen. Aufgrund dieses Spektrums erwartet man für $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$ eine abgeschlossene elektronische Struktur mit vollständig besetzten Orbitalen. Durch den fehlenden Einfluß der Spin-Bahn-Wechselwirkung wird die Anzahl der Endzustände bei der Photoemission verringert.

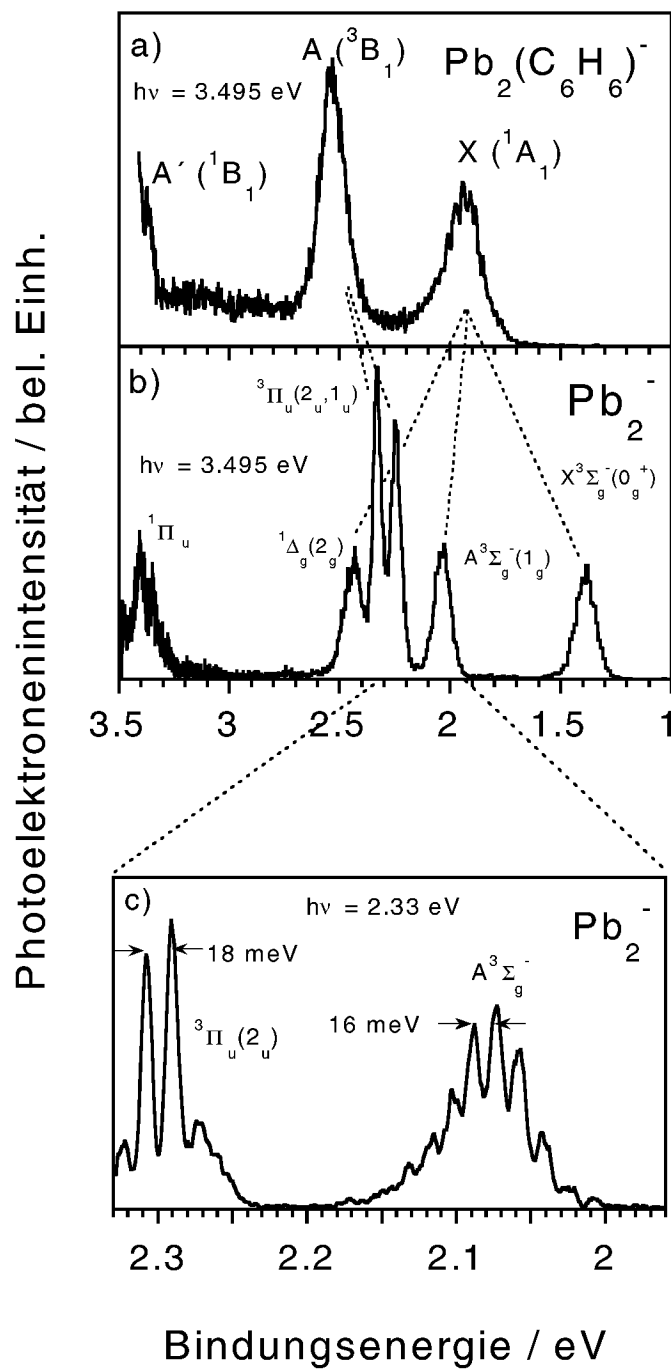


Abb. 7.9: Die 3.5 eV-Photoelektronenspektren von Pb_2Bz^- (a) und Pb_2^- (b) sowie das 2.33 eV-Photoelektronenspektrum von Pb_2Bz^- (c).

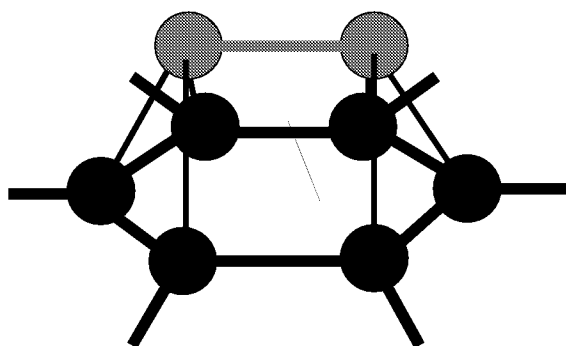


Abb. 7.10: Geometrievorschl  g für Pb_2Bz^-

Auf dem $^3\Sigma_g^-$ -Peak A des Pb_2^- -Spektrums und in der 2_u -Komponente des $^3\Pi_u$ -Peaks konnten Schwingungen mit einer Vibrationsenergie von 16 meV bzw. 18 meV aufgelöst werden. Im Unterschied dazu konnten in den $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ -Spektren auch mit kleinen Photonenenergien keine Vibrationspeaks separiert werden. Dies wird durch die Annahme einer niedrigen Symmetrie erklärt: In C_{2v} -Symmetrie mit einem horizontal  ber der Benzelebene liegenden Bleidimer (Abb. 7.10), wie sie für $\text{Rh}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^+$ berechnet wurde [MAJ 1], gibt es beispielsweise 11 totalsymmetrische Moden ($\Gamma_{\text{vibr.}} = 11A_1 + 8A_2 + 7B_1 + 10B_2$). Bei gleichzeitiger Anregung vieler Moden reicht das Auflösungsvermögen unseres Elektronenspektrometers nicht mehr aus, die verschiedenen Vibrationspeaks zu separieren. Die Vibrationsverbreiterung in den Spektren des Pb_2Bz^- lässt sich durch eine gleichzeitige Anregung von Blei- und Benzen-abgeleiteten Schwingungsmoden im $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_6)$, welche durch eine starke Kopplung der Pb $6p\pi$ -Orbitale mit dem HOMO (e_{1g}) des Benzens hervorgerufen wird, erklären. Die Metallmoden koppeln bei einer horizontalen Orientierung des Bleidimers viel besser an die Benzenmoden an als bei einer senkrechten Anordnung, wie sie für $\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ und $\text{Pd}_2(\text{C}_6\text{H}_6)^-$ vorgeschlagen wird. In diesen Systemen rührt die Vibrationsfeinstruktur im Grundzustandspeak lediglich von der intermetallischen Bindung her.

Die Annahme einer C_{2v} -Symmetrie für Pb_2Bz^- ermöglicht eine Zuordnung der Strukturen im Photoelektronenspektrum: Die $6p\pi$ -Orbitale gehen in dieser Geometrie in ein a_1 -Orbital und ein b_1 -Orbital über. Der Grundzustand ist ein totalsymmetrischer Siglettzustand (a_1^2). Diesem entspricht ein einzelner Peak im Photoelektronenspektrum.

Der zweite Peak wird dem Übergang in den ersten angeregten Triplettzustand (a_1b_1) 3B_1 zugeordnet. Der entsprechende Singlettzustand 1B_1 könnte zur Struktur bei $E_b = 3.4$ eV beitragen (A'). Der Abstand dieser Struktur vom Peak A entspricht der Singlett-Triplett-Aufspaltung des ersten angeregten Zustandes im Pb_2^- -Spektrum ($^3\Pi_u$, $^1\Pi_u$), was diese Zuordnung unterstützt.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit faßt die Ergebnisse von Experimenten an Metallclustern zusammen, an die Adsorbatmoleküle angelagert wurden.

Die Photodissoziation der Cluster-Adsorbat-Systeme Au_2CO^- , $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ und Pt_2N_2^- wurde mittels Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektroskopie mit Femtosekunden-Zeitauflösung studiert. Zudem ist die Relaxation des angeregten Elektronensystems und der Energieabfluß in das Schwingungssystem beobachtbar. Für Au_2CO^- und $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ wurden elektronische Relaxationszeiten < 70 fs gefunden. Die Zeitkonstanten für den Energiefluß in das Phononensystem liegen bei ungefähr 30 fs (Au_2CO^-) und 130 fs ($\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$). Die genannten Systeme verlieren nach der Absorption eines 1.5 eV-Anregungsphotons ein CO-Molekül. Die Desorption läßt sich anhand eindeutiger Veränderungen in den Photoelektronenspektren verfolgen. Die Adsorbatmoleküle desorbieren in einem statistischen Prozeß aufgrund von Fluktuationen des aufgeheizten Phononensystems, nicht etwa aufgrund der direkten Anregung eines dissoziierenden Zustandes durch das Anregungsphoton. Die charakteristischen Zeiten für die Desorption liegen bei ungefähr 0.5 ps (Au_2CO^-) bzw. 3 ps ($\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$). Aus der experimentell gemessenen Desorptionsrate läßt sich mit Hilfe der RRKM-Theorie die Energieschwelle für die CO-Desorption des Au_2CO^- abschätzen. Diese liegt bei $E_0 = (1.15 \pm 0.25)$ eV. Pt_2N_2^- photodissoziiert nach der Anregung durch ein 1.5 eV-Photon in einem komplizierteren Prozeß, zu dem mehrere Zerfallskanäle beitragen. Die Fragmentation läuft mit einer Zeitkonstante von ungefähr 100 Picosekunden unerwartet langsam ab.

Untersuchungen von Platin-, Palladium- und Bleidimeren mit angelagerten Benzenmolekülen mit konventioneller Photoelektronenspektroskopie erlauben Rückschlüsse auf die geometrische und elektronische Struktur. Sie zeigen eine starke Wechselwirkung der Grenzorbitale des Benzen mit den Metallorbitalen des Clusterkerns. In den Spektren von Pt_2Bz^- und Pd_2Bz^- konnte eine Schwingungsprogression auf dem Grundzustandspeak aufgelöst werden. Das Schwingungsquant entspricht jeweils dem der Schwingung des freien Metalldimers. Aus der beinahe ungestörten Metall-Metall-Schwingung in den mit Benzen reagierten Systemen konnte für Pt_2Bz^- und Pd_2Bz^- auf eine Bindung des Benzens an ein Metallatom senkrecht zur Dimerachse in C_{6v} -ähnlicher Symmetrie geschlossen werden. Durch Franck-Condon-Fits wurden die

spektroskopischen Konstanten von Pt_2Bz , Pd_2Bz und der entsprechenden Anionen bestimmt. Im Unterschied zu diesen reagierten Übergangsmetallsystemen wurde für das reagierte Hauptgruppendifimer Pb_2Bz^- auf eine Geometrie geschlossen, in der das Pb_2 in C_{2v} -Symmetrie über der Benzenebene liegt. Die Photoelektronenspektren aller reagierten Dimere lassen detaillierte Rückschlüsse auf die elektronische Struktur und die Wechselwirkung der Metall- mit den Benzenorbitalen zu.

In Zukunft sollten die Untersuchungen auf eine Reihe weiterer Cluster-Adsorbat-Systeme ausgeweitet werden, um einen systematischen Überblick über die Abhängigkeit der chemischen Bindung von den Clusterkernen und den Liganden zu erhalten. Insbesondere sollten auch vergleichende Untersuchungen von reagierten Hauptgruppen- und Übergangsmetallclustern mit anderen Liganden als Benzen durchgeführt werden. Solche Experimente setzen intensive Clusterquellen voraus, mit der Möglichkeit, Moleküle anzulagern, und erfordern eine hinreichend gute Massenseparation. Für ein tieferes Verständnis der Cluster-Adsorbat-Systeme sind weitere Rechnungen zu den elektronischen und geometrischen Strukturen - auch für Cluster aus Atomen mit hoher Ordnungszahl (z.B. Blei) und für Anionen - nötig.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Hinweise auf eine Photofragmentation von PbBz^- , die mit 3.5 eV- Photonen eingeleitet werden kann, gefunden. Diese sollte zeitaufgelöst mittels Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektroskopie untersucht werden. Außerdem wurden Anzeichen für eine Photofragmentation des Platintrimers Pt_3^- beobachtet. Die Tatsache, daß diese Fragmentation nur in den 3.5 eV-Photoelektronenspektren nachgewiesen wurde, nicht aber in den mit niedrigerer oder höherer Photonenenergie aufgenommenen, könnte darauf hindeuten, daß dieser Zerfall über die direkte Anregung eines antibindenden oder prädissoziativen Zustandes abläuft und nicht über einen statistischen Prozeß wie in den beschriebenen Prozessen.

Ein besseres Verständnis der Cluster-Adsorbat-Systeme ist künftig auch durch Messungen mit höheren Photonenenergien an Free-Electron-Lasern zu erwarten, die einen tieferen Einblick in die zugehörigen Valenzbänder (z.B. in die 5σ -Orbitale des CO) ermöglichen.

Literatur

- [ALB 1] M. R. Albert und J. T. Yates,
The Surface Scientist's Guide to Organometallic Chemistry,
Americab Chemical Society, Washington, DC; 1987
- [AND 1] A.B. Anderson, M. R. McDevitt und F. L. Urbach,
*Structure and electronic factors in benzene coordination to Cr(CO)₃ and to
cluster models of Ni, Pt, and Ag (111) surfaces*,
Surf. Sci. **146**, 80 (1984)
- [ATK 1] P. W. Atkins,
Quanten – Begriffe und Konzepte für Chemiker,
VCH, Weinheim 1993, Seite 168
- [BAL 1] K. Balasubramanian und K. S. Pitzer,
*Electron structure calculations including CI for ten low lying states of Pb₂
and Sn₂. Partition function and dissociation energy of Sn₂*,
J. Chem. Phys. **78** (1), 321 (1983)
Und erratum dazu:
J. Chem. Phys. **80**, 592 (1984)
- [BAL 2] K. Balasubramanian,
Electronic states of Pt₂,
J. Chem. Phys. **87**, 6573 (1987)
- [BAL 3] K. Balasubramanian,
Spectroscopic properties of 41 electronic states of Pd₂,
J. Chem. Phys. **89**, 6310 (1988)
- [BAL 3] P. Ballone und R. O. Jones,
Chem. Phys. Lett. **233**, 632 (1995)
- [BAL 4] P. Ballone und R. O. Jones,
J. Chem. Phys. **100**, 4941 (1994)
- [BAN 1] L. Banares, T. Baumert, M. Bergt, B. Kiefer und G. Gerber,
Femtosecond photodissociation dynamics of Fe(CO)₅ in the gas phase,
Chem. Phys. Lett. **267**, 141 (1997)

- [BAN 2] L. Banares, T. Baumert, M. Bergt, B. Kiefer und G. Gerber,
The ultrafast photodissociation of Fe(CO)₅ in the gas phase,
J. Chem. Phys. **108** (14), 5799 (1997)
- [BAR 1] J. R. Barker,
Densum, Teil des Programmes *MultiWell*,
University of Michigan, Ann Arbor, MI 48109-2143
<http://aoss.engin.umich.edu/multiwell/>
- [BEC 1] P. S. Bechthold,
Ultrakurze Laserimpulse: Erzeugung, Handhabung, Nachweis, in
Femtosekunden und Nano-eV: Dynamik in kondensierter Materie – 31. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung 2000,
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich 2000
- [BEC 2] P. S. Bechthold,
Chemische Reaktionen an freien Clustern, in
Physik der Nanostrukturen – 29. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung 1998,
Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich 1998
- [BEC 3] P. S. Bechthold,
Optische Frequenzvervielfachung und Frequenzmischung, in
Nichtlineare Dynamik in kondensierter Materie – 14. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung,
Forschungszentrum Jülich GmbH 1983
- [BEC 4] P. S. Bechthold,
persönliche Mitteilung
- [BEC 5] A. D. Becke,
Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,
J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993)
- [BER 1] Chr. Berg, M. Beyer, T. Schindler, G. Nieder-Schatteburg und V. E. Bondybey,
Reactions of benzene with rhodium cluster cations: Competition between chemisorption and physisorption,
J. Chem. Phys. **104** (20), 7940 (1996)
- [BER 2] I. B. Bersuker,
Electronic structure and properties of transition metal compounds, introduction to the theory,
John Wiley and sons, New York Chichester Brisbane Toronto Singapore 1996
- [BEY 1] T. Beyer und D. F. Swinehart,
Commun. Assoc. Comput. Machin. **16**, 372 (1973),

- [BLO 1] M. R. A. Blomberg und P. E. M. Siegbahn,
Pd₂N₂ as a model for the binding of the nitrogen molecule to small palladium clusters,
Chem. Phys. Lett. **179** (5,6), 524 (1991)
- [BLY 1] G. Blyholder,
J. Phys. Chem. **68**, 2772 (1964)
- [BON 1] M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf
und G. Ertl,
Phonon- Versus Electron-Mediated Desorption and Oxidation of CO on Ru(0001), Science **285**, 1042 (1999)
- [BRA 1] A. M. Bradshaw,
Structural studies of adsorbed and molecular fragments: the surface-cluster analogy re-visited,
Surf. Sci. **331-333**, 978 (1995)
- [BRA 2] M. Brandbyge, P. Hedegård, T. F. Heinz, J. A. Misewich und D. M. Newns,
Electronically driven adsorbate excitation mechanism in femtosecond-pulse laser desorption,
Phys. Rev. B **52** (8), 6042 (1995)
- [BRU 1] Brun, P. Georges, G. Le Saux und F. Salin,
Single-shot characterization of ultrashort light pulses,
J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, 1225 (1991)
- [BUD 1] F. Budde, T. F. Heinz, A. Kalamarides, M. M. T. Loy und A. Misewich,
Vibrational distributions in desorption induced by femtosecond laser pulses: coupling of adsorbate vibration to substrate electronic excitation,
Surf. Sci. **283**, 143 (1993)
- [CAI 1] L. Cai, X. Xiao und M. M. T. Loy,
Femtosecond desorption of CO from metal surfaces: the role of the 2 π^ -derived states*,
eingereicht bei Surface Science, 2001
- [CAI 2] L. Cai, X. Xiao und M. M. T. Loy,
Femtosecond laser desorption of CO from the Pt(111) surface,
Surface Science **464**, L727 (2001)
- [COH 1] *The Coherent Mira Model 900 Laser*,
Operator's Manual,
Coherent Laser Group, Palo Alto, California
- [COX 1] D. M. Cox, K. C. Reichmann, D. J. Trevor und A. Kaldor,
CO chemisorption on free gas phase metal clusters,
J. Chem. Phys. **88** (1), 111 (1987)

- [COX 2] P. A. Cox und F. A. Orchard,
Chem. Phys. Lett. **7**, 273 (1970)
- [COX 3] P. A. Cox, S. Evans und F. A. Orchard,
Chem. Phys. Lett. **13**, 386 (1972)
- [DUN 1] T. H. Dunning, Jr. und P. J. Hay,
in *Modern Theoretical Chemistry*, Hrsg. H. F. Schaefer, III,
Plenum, New York 1976, 1-28
- [DAI 1] D. Dai und K. Balasubramanian,
Electronic structure of group IV tetramers (Si₄-Pb₄),
J. Chem. Phys. **96** (11), 8345 (1992)
- [DAI 2] D. Dai, S. Roszak und K. Balasubramanian,
Theoretical study of potential energy surfaces for interactions of Pd₂ with CO,
J. Chem. Phys. **104**, 1471 (1996)
- [DEL 1] S. Deliwala, R. J. Finlay, J. R. Goldman, T. H. Her, W. D. Miehler und E. Mazur,
Surface femtochemistry of =2 and CO on Pt(111),
Chem. Phys. Lett. **242**, 617 (1995)
- [DEM 1] W. Demtröder,
Experimentalphysik 3 – Atome, Moleküle, Festkörper,
2. Auflage,
Springer, 2000
- [DOE 1] M. Doering, H.-P. Rust, B. G. Briner und A. M. Bradshaw,
Imaging benzene on nickel and copper {110} surfaces with low temperature STM: the adsorption site,
Surf. Sci. **410**, L736 (1998)
- [ENG 1] F. Engelke,
Aufbau der Moleküle,
Teubner, Stuttgart 1996
- [ERV 1] K. M. Ervin, J. Ho und W. C. Lineberger,
Electronic and vibrational structure of transition metal trimers: Photoelectron spectra of Ni₃⁺, Pd₃⁺, and Pt₃⁺,
J. Chem. Phys. **89** (8), 4514 (1988)
- [FEI 1] C. S. Feigerle, R. R. Cordermann, S. V. Bobashev und W. C. Lineberger,
J. Chem. Phys. **74**, 1580 (1981)

- [FRI 1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.9*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- Und Dokumentation dazu: [www. gaussian. com](http://www.gaussian.com)
- [FUN 1] S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, Ch. Hess, M. Wolf und G. Ertl, *Desorption of CO from Ru(001) induced by near-infrared femtosecond laser pulses*, J. Chem. Phys. **112** (22), 9888 (2000)
- [GAN 1] G. Ganteför, *Photoelektronenspektroskopie an massenseparierten Clustern in Physik der Nanostrukturen – 29. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung 1998*, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich 1998
- [GAN 2] G. Ganteför, M. Gausa, K. H. Meiwes-Broer und H. O. Lutz, *Photoemission from tin and lead cluster anions*, Z. Phys. D **12**, 405 (1989)
- [GAN 3] G. Ganteför, W. Eberhardt, H. Weidele, D. Kreisle, E. Recknagel, *Energy Dissipation in Small Clusters: Direct Photoemission, Dissociation, and Thermionic Emission*, Phys.Rev.Lett. **77**, 4524 (1996)
- [GAN 4] G. Ganteför, G. Schulze Icking-Konert, H. Handschuh und W. Eberhardt, *CO chemisorption on Ni_n , Pd_n , and Pt_n clusters*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **159**, 81 (1996)
- [GAN 5] G. Ganteför, S. Kraus, W. Eberhardt, *Femtosecond photoelectron spectroscopy of the photodissociation of Au_3^-* , J. Electr. Spectrosc. Rel. Phenom. **88-91**, 35 (1998)
- [GAN 6] G. Ganteför, Dissertation, Universität Bielefeld, Bielefeld 1988

- [GRÖ 1] H. Grönbeck und W. Andreoni,
Theoretical study of $(\text{CO})_n$ chemisorption on Pt and Pt_3 : structural, electronic and vibrational properties,
Chem. Phys. Lett. **269**, 385 (1997)
- [GRU 1] A. Grushow, K. M. Ervin,
Ligand and metal binding energies in platinum carbonyl cluster anions: Collision-induced dissociation of Pt_n^- and $\text{Pt}_m(\text{CO})_n^-$,
J. Chem. Phys. **106** (23), 9580 (1997)
- [GUO 1] B. C. Guo, J. W. Purnell und A. W. Castleman Jr.,
The Clustering Reactions of Benzene with Sodium and Lead Ions,
Chem. Phys. Lett. **168** (2), 155 (1990)
- [GUT 1] M. Gutmann, J. M. Janello, M. S. Dickebohm, M. Grosseckathhoefer und J. Lindener-Roennecke,
Ultrafast Dynamics of transition metal carbonyls: Photodissociation of $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and $\text{Cr}(\text{CO})_6 \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_n$ Heteroclusters at 280 nm,
J. Phys. Chem. A **102** (23), 4138 (1998)
- [HAB 1] H. Haberland,
Cluster, in *Bergmann, Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 5 (Vielteilchensysteme)*, herausgegeben von H. Raith,
Walter de Gruyter, Berlin, New York 1992
- [HAN 1] H. Handschuh,
Dissertation, Universität zu Köln 1995
- [HAN 2] H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler, P. S. Bechthold, W. Eberhardt,
Stable Configurations of Carbon Clusters: Chains, Rings, and Fullerenes,
Phys. Rev. Lett. **74**, 1095 (1994)
- [HAR 1] *Harwell Subroutine Library*,
Version 1995 (Release 12),
Central Laboratory of the Research Councils (CLRC) and AEA
Technology
- [HAR 2] M. Haruta,
Size- and support-dependency in the catalysis of gold,
Catalysis Today **36**, 153 (1997)
- [HAS 1] W. L. Hase,
in *Modern Theoretical Chemistry, Dynamics of Molecular Collisions, Part B*, herausgegeben von W. H. Miller,
Plenum, New York 1976
- [HAY 1] P. J. Hay und W. R. Wadt,
Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg,
J. Chem. Phys. **82**, 270 (1985)

- [HAY 2] P. J. Hay and W. R. Wadt,
Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for
K to Au including the outermost core orbitals
J. Chem. Phys. **82**, 299 (1985)
- [HEA 1] M. Head-Gordon und J. C. Tully,
Molecular dynamics with electronic frictions,
J. Chem. Phys. **103** (23), 10137 (1995)
- [HEI 1] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet und W.-D. Schneider,
*Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Monodispersed Platinum
Clusters: Each Atom Counts*,
J. Am. Chem. Soc. **121**, 3214 (1999)
- [HER 1] T.-H. Her, R. J. Finlay, C. Wu und E. Mazur,
*Surface femtochemistry of CO/O₂/Pt(111): The importance of
nonthermalized substrate electrons*,
J. Chem. Phys. **108** (20), 8595 (1998)
- [HES 1] C. Hess, S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, M. Wolf und G. Ertl,
Femtosecond dynamics of chemical reactions at surfaces,
Appl. Phys. A **71**, 477 (2000)
- [HIB 1] Hibara, T. Morishita, I. Tsuyumoto, A. Harata, T. Kitamori und T.
Swabada,
*Direct Measurements of Femtosecond Energy Dissipation Processes of Hot
Electrons in a Gold Film*,
Jpn. J. Appl. Phys. **38**, 2983 (1999)
- [HIB 2] A. Hibara, T. Morishita, I. Tsuyumoto, T. Kitamori und T. Swabada,
Ultrafast electron transport phenomena in highly excited gold films,
J. of Luminescence **83-84**, 33 (1999)
- [HIN 1] P. A. Hintz und K. M. Ervin,
*Nickel group cluster anion reactions with carbon monoxide: Rate
coefficients and chemisorption efficiency*,
J. Chem. Phys. **100** (8), 5715 (1994)
- [HIN 2] P. A. Hintz und K. M. Ervin,
*Chemisorption and oxidation reactions of nickel group cluster anions with
N₂, O₂, CO₂, and N₂O*,
J. Chem. Phys. **103** (18), 7897 (1995)
- [HO 1] J. Ho, K. M. Ervin und W. C. Lineberger,
Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions: Cu_n⁻, Ag_n⁻ and Au_n⁻,
J. Chem. Phys. **93** (10), 6987 (1990)

- [HO 2] J. Ho, M. L. Polak und W. C. Lineberger,
Photoelectron spectroscopy of group IV heavy metal dimers: Sn_2^- , Pb_2^- and SnPb^- ,
J. Chem. Phys. **96** (1), 144 (1991)
- [HO 3] J. Ho, M. L. Polak, K. M. Ervin und W. C. Lineberger,
Photoelectron spectroscopy of nickel group dimers: Ni_2^- , Pd_2^- , and Pt_2^- ,
J. Chem. Phys. **99** (11), 8542 (1993)
- [HO 4] J. Ho, K. M. Ervin, M. L. Polak, M. K. Gilles und W. C. Lineberger,
A study of the electronic structures of Pd_2^- and Pd_2 by photoelectron spectroscopy,
J. Chem. Phys. **95**, 4845 (1991)
- [HOF 1] R. Hoffmann,
A chemical and theoretical way to look at bonding on surfaces,
Rev. Mod. Phys. **60**, 601 (1988)
- [HUB 1] K. P. Huber, und G. Herzberg,
Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules,
Van Nostrand Reinhold Company, New York 1979
- [IHE 1] H. Ihee, J. Cao und A. H. Zewail,
Ultrafast electron diffraction: structures in dissociation dynamics of $\text{Fe}(\text{CO})_5$,
Chem. Phys. Lett. **281**, 10 (1997)
- [JAH 1] H. A. Jahn und E. Teller,
Proc. Roy. Soc. 161, 220 (1937)
Der *dynamische* Jahn-Teller-Effekt betrifft die vibronische Wechselwirkung selber, der Begriff „*statischer* Jahn-Teller-Effekt“ bezieht sich auf energetische Überlegungen zu nichtvibrierenden Molekülen.
- [JAR 1] M. F. Jarrold,
Introduction to Statistical Reaction Rate Theories, in
Clusters of Atoms and Molecules – Theory, Experiment, and Clusters of Atoms, herausgegeben von H. Haberland,
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1994
- [JOH 1] G. Johnson, P. M. W. Gill und J. A. Pople,
Preliminary results in the performance of a family of density functional methods,
J. Chem. Phys. **97** (10), 7846 (1992)
- [JON 1] R. O. Jones und G. Seifert,
Phys. Rev. Lett. **79**, 443 (1997)

- [JUD 1] K. Judai, M. Hirano, H. Kawamata, S. Yabushita, A. Nakajima und K. Kaya,
Formation of vanadium-arene complex anions and their photoelectron spectroscopy,
Chem. Phys. Lett. **270**, 23 (1997)
- [KAL 1] A. Kaldor, D. M. Cox, D. J. Trevor und M. R. Zakin,
The Chemistry and Physics of Molecular Surfaces,
Z. Phys. D **3**, 195 (1986)
- [KAS 1] L.S. Kassel,
J. Phys. Chem. **32**, 2255 (1928)
- [KAS 2] L.S. Kassel,
J. Phys. Chem. **32**, 1065 (1928)
- [KIE 1] H. Kietzmann,
Dotierte und undotierte Kohlenstoffcluster,
Dissertation, Universität zu Köln 1997
- [KIE 2] H. Kietzmann,
persönliche Mitteilung
- [KIM 1] K. Kim, S. Pedersen und A. H. Zewail,
Femtochemistry of organometallics: dynamics of metal-metal and metal-ligand bond cleavage in $M_2(CO)_{10}$,
Chem. Phys. Lett. **233**, 500 (1995)
- [KRU 1] P. Kruit, F. H. Read,
Magnetic field paralleliser for 2 pi electron-spectrometer and electron-image magnifier,
J. Phys. E **16**, 313 (1983)
- [KUR 1] T. Kurikawa, H. Takeda, M. Hirano, K. Judai, T. Arita, S. Nagao, A. Nakajima und K. Kaya,
Electronic Properties of Organometallic Metal-Benzene Complexes $[M_n(\text{benzene})_m]$ ($M=\text{Sc-Cu}$),
Organometallics **18**, 1430 (1999)
- [LAU 1] J. W. Lauher,
The bonding capabilities of transition metal clusters,
J. Am. Chem. Soc. **100**, 5305 (1978)
- [LAU 2] J. W. Lauher,
J. Am. Chem. Soc. **101**, 2604 (1979)

- [LEE 1] C. Lee, W. Yang und R. G. Parr,
Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density
Phys. Rev. B **37**, 785 (1988)
- [LIA 1] T. Lian, S. E. Bromberg, M. C. Asplund, H. Yang und C. B. Harris,
J. Phys. Chem. **100**, 11994 (1996)
- [LIN 1] S. Link, C. Burda, Z. L. Wang und M. A. El-Sayed,
Electron dynamics in gold and gold-silver alloy nanoparticles: The influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron-phonon relaxation,
J. Chem. Phys. **111** (3), 1255 (1999)
- [MAJ 1] D. Majumdar, S. Roszak und K. Balasubramanian,
Theoretical study of the interaction of benzene with Rh^+ and Rh_2^+ cations,
J. Chem. Phys. **107** (2), 408 (1997)
- [MAJ 2] D. Majumdar, S. Roszak und K. Balasubramanian,
Interaction of benzene (Bz) with Pt and Pt_2 : A theoretical study on Bz-Pt, Bz₂-Pt, Bz₂-Pt₂, and Bz₃-Pt₂ clusters,
J. Chem. Phys. **114** (23), 10300 (2001)
- [MAJ 3] D. Majumdar, D. Dai und K. Balasubramanian,
Theoretical study of the electronic states of platinum trimer (Pt_3),
J. Chem. Phys. **113** (18), 7919 (2000)
- [MAR 1] R. A. Marcus und O. K. Rice,
J. Phys. and Colloid Chem. **55**, 894 (1951)
- [MAR 2] R. A. Marcus,
J. Chem. Phys. **20**, 359 (1952)
- [MEA 1] R. D. Mead, A. E. Stevens, W. C. Lineberger,
in *Gas Phase Ion Chemistry, Vol. III*, herausgegeben von M. T. Bowers,
- [MIS 1] J. A. Misewich, T. F. Heinz und D. M. Newns,
Desorption induced by multiple electronic transitions,
Phys. Rev. Lett. **68**, 3737 (1992)
- [MOO 1] C.E. Moore,
Atomic Energy Levels As Derived From the Analyses of Optical Spectra, Vol. III,
- [NEG 1] Y. Negishi, H. Kawatama, A. Nakajima und K. Kaya,
Photoelectron spectroscopy of tin and lead cluster anions: application of halogen-doping method,
J. Electr. Spec. Rel. Phen. **106**, 117 (2000)

- [NET 1] F. P. Netzer und J. U. Mack,
The electronic structure of aromatic molecules adsorbed on Pd (111),
J. Chem. Phys. **79**, 1017 (1983)
- [NEW 1] D. M. Newns und J. A. Misewich,
Desorption by femtosecond laser pulses: an electron-hole effect?,
Prog. Theor. Phys. Suppl. **106**, 411 (1991)
- [NIS 1] *NIST Standard Reference Database 69 –
July 2001 Release: NIST Chemistry WebBook*,
National Institute of Standards and Technology (NIST) und
U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America,
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=Benzene&NoIon=on&&Unit=s=SI>
- [OHN 1] M. Ohno und W. von Niessen,
*Green's-function calculations of valence photoemission spectra of Pd₂CO
and Pt₂CO*, Phys. Rev. B **51** (19), 13547 (1995)
- [OHN 2] M. Ohno und W. von Niessen,
*Theoretical study of the valence-level photoemission spectrum of C₆H₆
adsorbed on Ni, Pd, and Pt metal surfaces*,
Phys. Rev. B **51** (19), 4787 (1997)
- [ONO 1] J. Onoe,
*Relativistic effects on covalent bonding: role of individual valence atomic
orbitals*,
J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2328 (1997)
- [OWE 1] S. M. Owen,
Electron counting in clusters: A view of the concept,
Polyhedron Rep. 23. In: Polyhedron **7**, 253 (1988)
- [OWR 1] J. C. Owrutsky und A. P. Baronavski,
Ultrafast infrared study of the ultraviolet photodissociation of Mn₂(CO)₁₀,
J. Chem. Phys. **105** (22), 9864 (1996)
- [PAC 1] G. Pacchioni, L. Ackermann und N. Rösch,
Gazz. Chim. Italiana **122**, 205 (1992)
- [PAR 1] E. K. Parks, L. Zhu, J. Ho und S. J. Riley,
The structure of small nickel clusters. I. Ni₃-Ni₁₅,
J. Chem. Phys. **100** (10), 7206 (1994)
- [PAR 2] R. G. Parr und W. Yang,
Density Functional Theory of Atoms and Molecules,
Oxford, New York 1989

- [PAR 3] E. K. Parks, B. H. Weiller, P. S. Bechthold, W. F. Hoffman, G. C. Nieman, L. G. Pobo, and S. J. Riley,
Chemical probes of metal cluster structure: Reactions of iron clusters with hydrogen, ammonia, and water,
J. Chem. Phys. **88** (3), 1622 (1988)
- [PEN 1] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel und M. J. Frisch,
Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states
J. Comput. Chem. **17**, 49 (1996)
- [PIE 1] P. Pieperhoff,
Diplomarbeit, Universität zu Köln 1995
- [PLE 1] G. von Plessen, M. Perner und J. Feldmann,
Ultrafast relaxation dynamics of electronic excitations in noble-metal clusters,
Appl. Phys. B **71**, 381 (2000)
- [PON 1] N. J. Pontius,
fs-Photoelektronenspektroskopie an kleinen massenselektierten Platinclusteranionen,
Diplomarbeit, Universität Bonn 1997
- [PON 2] N. J. Pontius,
Ultraschnelle Relaxationen optisch angeregter Elektronen in kleinen Übergangsmetallclustern,
Dissertation, Universität zu Köln 2001
- [PRY 1] J. A. Prybyla, H. W. K. Tom und G. D. Aumiller,
Phys. Rev. Lett. **68**, 503 (1992)
- [REN 1] X. Ren, P. A. Hintz und K. M. Ervin,
Chemisorption of carbon monoxide on platinum cluster anions,
J. Chem. Phys. **99** (5), 3575 (1993)
- [REN 2] S. Renisch,
Zur Diffusion adsorbierter Teilchen auf Einkristalloberflächen: Dynamische Untersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop,
Dissertation, Freie Universität Berlin 1999
- [REN 3] R. Renner,
Z. Physik **92**, 172 (1934)
- [RIC 1] O. K. Rice und H. C. Ramsperger,
J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1617 (1927)

- [ROD 1] M. T. Rodgers, K. M. Ervin und P. B. Armentrout,
Statistical modelling of collision-induced dissociation thresholds,
J. Chem. Phys. **106** (11), 4499 (1997)
- [RÖS 1] N. Rösch und G. Pacchioni,
in *Clusters and Colloids*, herausgegeben von G. Schmidt,
Verlag Chemie, Weinheim, 1994
- [ROS 1] S. Roszak und K. Balasubramanian,
Theoretical study of the interaction of benzene with platinum atom and cation,
Chem. Phys. Lett. **234**, 101 (1995)
- [ROS 2] S. Roszak und K. Balasubramanian,
A theoretical study of bridged vs atop interactions of Pt₂ with CO,
J. Chem. Phys. **103**, 1043 (1995)
- [SAK 1] H. Sakurai, M. Haruta,
Carbon dioxide and carbon monoxide hydrogenation over gold supported on titanium, iron, and zinc oxides,
Applied Catalysis A: General **127**, 93 (1995)
- [SAN 1] Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett und U. Landman,
When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts,
J. Phys. Chem. A **103**, 9573 (1999)
- [SAU 1] P. Sautet und M.-L. Bocquet,
STM and chemistry: a qualitative molecular orbital understanding of the image of CO on a Pt surface,
Phys. Rev. B **53**, 4910 (1996)
- [SCH 1] G. Schaftenaar und J.H. Noordik,
Molden, Version 3.5 und Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures,
J. Comput.-Aided Mol. Design **14**, 123 (2000)
- [SCH 2] G. Schulze Icking-Konert, H. Handschuh, P. S. Bechthold, G. Ganteför, B. Kessler,
und W. Eberhardt,
Surf. Rev. and Lett. **3**, 483 (1996)
- [SCH 3] G. Schulze Icking-Konert, H. Handschuh, G. Ganteför und W. Eberhardt,
Bonding of CO to metal particles: photoelectron spectra of Ni_n(CO)_m⁻ and Pt_n(CO)_m⁻ clusters,
Phys. Rev. Lett. **74**, 1095 (1995)

- [SHA 1] C. V. Shank,
Generation of Ultrashort optical Pulses, in
Topics of applied Physics, Vol. 60, herausgegeben von W. Kaiser,
Springer, Berlin Heidelberg New York 1988
- [SHI 1] Y. Shi und K. M. Ervin,
Catalytic oxidation of carbon monoxide by platinum cluster anions,
J. Chem. Phys. **108** (5), 1757 (1998)
- [SHI 2] Y. Shi, V. A. Spasov, K. M. Ervin,
Photodesorption of Carbonyl from $Pt_3(CO)_n^-$ ($n=1-6$),
Int. J. Mass Spectrom., eingereicht (2001)
- [SHV 1] A. A. Shvartsburg, K. M. Ervin und J. H. Frederick,
Models for statistical decomposition of metal clusters: Vibrational frequency distributions,
J. Chem. Phys. **104** (21), 8458 (1996)
- [SHV 2] A. Shvartsburg, J. H. Frederick und K. M. Ervin,
Models for statistical decomposition of metal clusters: Decay on multiple electronic states,
J. Chem. Phys. **104** (21), 8470 (1996)
- [SHV 3] A. Shvartsburg und K. W. M. Siu,
Dissociation kinetics of metal clusters on multiple electronic states including electronic level statistics into the vibronic soup,
J. Chem. Phys. **114** (22), 9866 (2001)
- [SIE 1] E. Siegman,
Lasers,
University Science Book, Mill Valley 1986
- [SPA 1] V. A. Spasov und K. M. Ervin,
Binding energies of palladium carbonyl cluster anions: Collision-induced dissociation of $Pd_3(CO)_n^-$ ($n=0-6$),
J. Chem. Phys. **109** (13), 5344 (1998)
- [SPA 2] V. A. Spasov Y. Shi und K. M. Ervin,
Time-resolved photodissociation and treshold collision-induced dissociation of anionic gold clusters,
Chem. Phys. **262**, 75 (2000)
- [SOM 1] J. Somers, M. E. Bridge, D. R. Lloyd un T. McCabe,
An ARUPS investigation of benzene on Pt(111): evidence for distortion,
Surf. Sci. **181**, L167 (1987)
- [SPO 1] H. Sponer und E. Teller,
Revs. Modern Phys. **13**, 90 (1941)

- [STE 1] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco und W. L. Hase,
Chemical kinetics and dynamics, 2nd edition,
Prentice Hall 1998
- [STE 2] S. E. Stein und B. S. Rabinovich,
*Accurate evaluation of internal energy level sums and densities including
anharmonic oscillators and hindered rotors*,
J. Chem. Phys. **58** (6), 2438 (1973)
- [TAR 1] D. C. Tardy, B. S. Rabinovitch und G. Z. Whitten,
J. Chem. Phys. **48**, 1427 (1968)
- [TEL 1] U. Telle und H. Telle,
FCF,
1978
- [TRE 1] D. J. Trevor, R. L. Whetten, D. M. Cox und A. Kaldor,
*Gas-Phase platinum Cluster Reactions with Benzene an Several Hexanes:
Evidence of Extensive Dehydrogenation and Size-Dependent
Chemisorption*,
J. Am. Chem. Soc. **107**, 518 (1985)
- [TUL 1] J. C. Tully und M. Gomez,
*Electronic and phonon mechanisms of vibrational relaxation: CO on
Cu(100)*,
J. Vac. Sci. Technol. A **11** (4), 1914 (1993)
- [VAL 1] M. Valden, X. Lai und D.W. Goodman,
*Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the
Appearance of Nonmetallic Properties*,
Science **281**, 1647 (1998)
- [VOS 1] S. H. Vosko, L. Wilk und M. Nusiar,
Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin
density calculations: a critical analysis
Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980)
- [WAD 1] W. R. Wadt und P. J. Hay,
*Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for
main group elements Na to Bi.*,
J. Chem. Phys. **82**, 284 (1985)
- [WAL 1] A. Waldman, S. Ruhman, S. Shaik und G. Narahari Sastry,
*Coherent photochemistry in solution. Impulsive photoselective photolysis of
Mn₂(CO)₁₀*,
Chem. Phys. Lett. **230**, 110 (1994)

- [WAN 1] B. Wang, L. M. Molina, M. J. López, A. Rubio, J. A. Alonso und M. J. Scott,
Comparative ab initio studies of small tin and lead clusters,
Ann. Physik **7**, 107 (1998)
- [WEB 1] H. Weber,
Nichtlineare Optik, in
Bergmann-Schaefer Bd. III (Optik), herausgegeben von H. Niedrig,
W. de Gruyter, New York 1995
- [WEI 1] H. Weidele, D. Kreisle, E. Recknagel, G. Schulze Icking-Konert, H. Handschuh,
G. Ganteför und W. Eberhardt,
Thermionic emission from small clusters: direct observation of the kinetic energy distribution of the electrons,
Chem. Phys. Lett. **237**, 425 (1995)
- [WEI 2] P. S. Weiss und D. M. Eigler,
Site dependence of the apparent shape of a molecule in scanning tunneling microscope images: benzene on Pt(111),
Phys. Rev. Lett. **19**, 3139 (1993)
- [WEI 3] H. Weiller, P. S. Bechthold, E. K. Parks, L. G. Pobo und S. J. Riley ,
The reactions of iron clusters with water,
J. Chem. Phys. **91**, 4714 (1989)
- [WHI 1] G. Z. Whitten und B. S. Rabinovitch,
J. Chem. Phys. **41**, 1883 (1964)
- [WIL 1] W. C. Wiley, I. H. McLaren,
Rev. Sci. Instr. **26**, 1150 (1955)
- [YAS 1] T. Yasuike, A. Nakajima, S. Yabushita und K. Kaya,
Why do Vanadium Atoms Form Multiple-Decker Sandwich Clusters with benzene Molecule Efficiently?
J. Phys. Chem. A **101**, 5360 (1997)
- [ZAK 1] M. R. Zakin, R. O. Brickman, D. M. Cox und A. Kaldor,
Size-selective dehydrogenation of benzene by gas-phase niobium cluster ions (Nb_x^+),
J. Chem. Phys. **88** (9), 5943 (1988)
- [ZHA 1] J. Z. Zhang und C. B. Harris,
Photodissociation dynamics of $Mn_2(CO)_{10}$ in solution on ultrafast time scales,
J. Chem. Phys. **95** (6), 4024 (1991)

Danksagung

Diese Diplomarbeit wurde im *Institut für elektronische Eigenschaften* des *Instituts für Festkörperforschung* der *Forschungszentrum Jülich GmbH* angefertigt. Ich möchte allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für das besonders hohe Maß an Hilfsbereitschaft und gegenseitigem Interesse danken, das die Arbeit in diesem Institut prägt.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Eberhardt für die freundliche Aufnahme im Institut, für die interessante Aufgabenstellung, die hilfreichen Diskussionen und viele Anregungen.

Herrn Prof. Dr. H. Micklitz danke ich ganz herzlich dafür, daß er das Korreferat übernommen hat, obwohl es für ihn die dritte Arbeit innerhalb weniger Wochen war.

Ebenfalls ganz herzlich möchte ich den Herren Dr. Matthias Neeb und Dr. Paul-Siegfried Bechthold für die engagierte Betreuung der Arbeit und die gute Zusammenarbeit danken. Jeder von ihnen auf seine ganz eigene Weise erheblich zum Erfolg der Arbeit beigetragen – Herr Dr. Neeb als ständig nach vorne strebender, antreibender Motivator, Herr Dr. Bechthold als sein moderierender Gegenpart. Dich, lieber Matthias, möchte ich an dieser Stelle noch an etwas erinnern, was Du von mir gelernt haben könntest: Gelb ist Blau und Blau ist Rot und Rot ist beides!

Ein ganz besonder Dank gilt Herrn Niko Pontius. Er ist nicht nur ein stets hilfsbereiter und ideenreicher Kollege und unersetzlicher Diskussionspartner, sondern auch ein sehr guter Freund. Sein offenes Ohr für alle Probleme und Klagen habe ich in der „heißen Phase“ der Promotionszeit des öfteren schamlos ausgenutzt.

Meinen Kolleginnen und Kollegen Ariane Blanchard, Christian Breuer, Christoph Friedrich, Bernd Heitkamp, Hyoung-Seub Rhie und Ingo Wirth möchte ich für die gute

Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima danken. Auch Herrn Dr. Rainer Klingeler danke ich.

Den Herren B. Küpper, J. Lauer und H. Pfeifer danke ich sehr für die stets engagierte, tatkräftige, geduldige und ideenreiche Unterstützung bei allen Problemen rund um das Experiment.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung „Numerische Methoden und Datenverarbeitung“ des *Instituts für Festkörperforschung*, Frau D. Henkel, Frau L. Schätzler und Herr K. Wingerath, danke ich ganz herzlich für die jederzeit gewährte Hilfe bei allen Problemen rund um die Rechner. Die Franck-Condon-Fits an die schwingungsaufgelösten Spektren wären ohne das geduldige Wirken Herrn Wingeraths nicht denkbar gewesen.

Den Mitarbeitern der Werkstatt des *Instituts für Festkörperforschung* möchte ich für einige große und viele, viele kleine Hilfestellungen danken.

Abschließend möchte ich meinen Eltern danken, die mir mein Studium und diese Arbeit durch ständige Unterstützung in jeder nur denkbaren Weise erst ermöglicht haben.

Veröffentlichungen

- R. Klingeler, G. Lüttgens, N. Pontius, R. Rochow, P.S. Bechthold, M. Neeb und W. Eberhardt: *Photoelectron Spectra of Small LaO_n^- Clusters: Decreasing Electron Affinity upon Increasing the Number of Oxygen Atoms*, Eur. Phys. J. D**9**, 263 (1999)
- G. Lüttgens, N. Pontius, C. Friedrich, R. Klingeler, P.S. Bechthold, M. Neeb und W. Eberhardt: *Chemisorption of benzene on metal dimer anions: A study by photoelectron detachment spectroscopy*, J. Chem. Phys. **114** (19), 8414 (2001)
- N. Pontius, G. Lüttgens, P.S. Bechthold, M. Neeb und W. Eberhardt: *Size-dependent hot-electron dynamics in small Pd_n^- -clusters*, in Vorbereitung (2001)
- G. Lüttgens, N. Pontius, P.S. Bechthold, M. Neeb und W. Eberhardt: *Real time measurements of electron relaxation, unimolecular dissociation and thermal desorption in metal-adsorbate clusters*, in Vorbereitung (2001)